



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA (CT)
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA (CCET)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Obtenção de fitas cerâmicas a base de NiO/CDG via
Colagem de Fitas**

LUANA BARBOSA DA CRUZ

Orientador:
Prof. Dr. Wilson Acchar

Setembro de 2017
Natal – RN

LUANA BARBOSA DA CRUZ

**Obtenção de fitas cerâmicas a base de NiO/CDG via
Colagem de Fitas**

**Dissertação de Mestrado
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais, da
Universidade Federal do Rio
Grande do Norte, como requisito
para a obtenção do título de Mestre
em Ciência e Engenharia de
Materiais.**

Setembro de 2017
Natal- RN

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas – SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Cruz, Luana Barbosa da.

Obtenção de fitas cerâmicas a base de NiO/CDG via Colagem de Fitas / Luana Barbosa da Cruz. - 2017.

72 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Natal, RN, 2018.

Orientador: Prof. Dr. Wilson Acchar.

1. Colagem de fitas - Dissertação. 2. Óxido de níquel - Dissertação. 3. Cério dopado com gadolínio - Dissertação. 4. Reologia - Dissertação. 5. Cerâmicas laminadas - Dissertação. I. Acchar, Wilson. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 666.3/.7

ATA Nº 199/2017 - REALIZAÇÃO DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DA ALUNA **LUANA BARBOSA DA CRUZ** DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE.

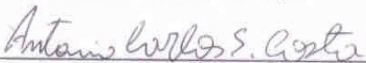
Aos oito dias do mês de setembro de dois mil e dezessete, às dez horas, na sala de aulas do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), realizou-se a Defesa de Dissertação de Mestrado intitulada "Obtenção de fitas cerâmicas a base de NiO/ CDG via Colagem de fitas", da Mestranda Luana Barbosa da Cruz, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), tendo como Orientador o Prof. Dr. Wilson Acchar. A Banca Examinadora foi composta por: Wilson Acchar (Orientador e Presidente da Banca) – UFRN; Ana Paula da Silva Peres (Examinadora Externa à Instituição) – UFRN; Antônio Carlos Silva da Costa (Examinador Externo à Instituição) – UFRN; Sheyla Karolina Justino Marques (Examinadora Externa à Instituição) – IFAL; e Lucianna da Gama Fernandes Vieira (Examinadora Externa à Instituição) – UFCG. Inicialmente, o Orientador expôs ao público presente o roteiro formal da Defesa de Dissertação e, em seguida, deu início aos trabalhos da Banca, passando a palavra à Candidata, para que desse início a apresentação de seu trabalho, marcando o tempo médio de cinquenta minutos para a devida explanação. Concluída a exposição da Candidata, passou a palavra aos Examinadores, que deram início ao exame oral. Terminada a arguição oral, solicitou aos presentes e à Mestranda que se retirassem do recinto para que a Banca proferisse o julgamento. O Presidente solicitou o retorno da Candidata e do público e, em seguida, foi comunicado que a aluna Luana Barbosa da Cruz foi APROVADA na Defesa de Dissertação de Mestrado, de acordo com as normas vigentes na UFRN. A versão final da do trabalho deverá ser submetida, via SIGAA, para fins de homologação, no prazo de 90 dias, contendo as modificações sugeridas pela Banca Examinadora. Conforme o artigo 46 da Resolução nº 197/2013 - CONSEPE, a Candidata não terá o título se não cumprir as exigências acima. Nada mais tendo sido tratado, a Ata da Sessão Pública de Defesa de Dissertação de Mestrado foi assinada pelos membros da Banca Examinadora e pela Candidata ao título.



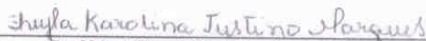
Prof. Dr. Wilson Acchar
Orientador e Presidente da Banca



Dr.ª Ana Paula da Silva Peres
Examinadora Externa à Instituição



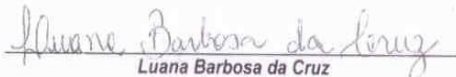
Dr. Antônio Carlos Silva da Costa
Examinador Externo à Instituição



Prof.ª Dr.ª Sheyla Karolina Justino Marques
Examinadora Externa à Instituição



Prof.ª Dr.ª Lucianna da Gama Fernandes Vieira
Examinadora Externa à Instituição



Luana Barbosa da Cruz
Candidata

*Dedico à minha mãe, irmã, meu pai
(in memorian) e avó (in memorian),
pelo apoio e ajuda em todos os
momentos ao longo dessa jornada.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre me guiar, proteger e fortalecer nas situações mais adversas e todas oportunidades e pessoas que encontrei no meu caminho.

Ao Prof. Dr. Wilson Acchar pela orientação deste trabalho e pelo total apoio, desde o começo da minha jornada na pós-graduação.

À agência de fomento CAPES pela bolsa de estudo que tanto me ajudou a concluir este trabalho.

Aos que fazem parte do Laboratório de Propriedades Físicas de Materiais Cerâmicos (LaPFiMC) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte: Ana Paula, Antônio Carlos, Larissa Bezerra, Micheline Reis, Eduardo Galvão, Paulo Henrique, Sérgio Júnior, os quais colaboraram direta ou indiretamente na elaboração desta dissertação, aos quais dedico minha profunda gratidão.

Ao Laboratório de Nanoestruturas Magnéticas e Semicondutoras da UFRN pelas análises de difratometria de Raios- X realizadas.

À Prof. Rosângela Balaban Garcia por ter me permitido fazer as análises de viscosidade em seu laboratório LAPET e ao seu aluno de doutorado Liszt Yeltsin pela realização das medidas.

Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais por todos os ensinamentos e conselhos ao longo dessa jornada.

“A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o mistério. É esta a emoção fundamental que está na raiz de toda ciência e arte. O homem que desconhece esse encanto, incapaz de sentir admiração e estupefação, já está, por assim dizer, morto, e tem os olhos extintos.”

Albert Einstein

RESUMO

As células a combustível do tipo óxido sólido (CaCOS) consistem em dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em elétrica e tem atraído cada vez mais atenção devido à capacidade de conversão energética eficiente e mínima poluição atmosférica. Uma das técnicas que pode ser utilizada na produção das CaCOS é a colagem de fitas, pois minimiza os custos de produção. As suspensões produzidas no processo de colagem de fitas são preparadas pela dispersão de um pó em um solvente, o qual pode ser aquoso ou não, aliado a um dispersante adequado, assim como ligantes, plastificantes, surfactantes e antiespumantes. Após o processo de mistura, a suspensão é conformada através de uma lâmina niveladora, que regula a espessura da fita produzida, sobre uma superfície transportadora regular e plana, produzindo uma fita fina, flexível e resistente. Diversos materiais destacam-se na composição do anodo das células a combustível, entre eles, o óxido de níquel e cério dopado com gadolínio, uma vez que apresentam alta condutividade iônica intragranular e menor custo. Neste trabalho, foram conformados substratos cerâmicos nanoparticulados de Óxido de Níquel e Cério dopado com Gadolínio através da colagem de fitas em meio aquoso. Foram preparadas seis suspensões utilizando três dispersantes diferentes e variadas proporções de orgânicos. As três diferentes suspensões utilizadas exibiram comportamento pseudoplástico, desejável para o processamento coloidal por colagem de fitas. As fitas apresentaram uma faixa de espessura de 120 e 170 μm , recomendável para o uso em anodos de células a combustível óxido sólido. As curvas termogravimétricas mostraram a saída total dos orgânicos a uma temperatura de 500 °C. A sinterização das fitas e cerâmicas laminadas ocorreu em três diferentes temperaturas: 1250 °C, 1300 °C e 1400 °C,. Foram realizados ensaios de Difração de Raios X para observar as fases presentes antes e após a sinterização. Ensaio de densidade e porosidade, resistência mecânica à flexão e Microscopia Eletrônica de Varredura, a fim de se avaliar as propriedades da fita.

Palavras-chave: Colagem de fitas. Óxido de níquel. Cério dopado com gadolínio. Reologia. Cerâmicas Laminadas.

ABSTRACT

Solid oxide fuel cells (SOFCs) consist of electrochemical devices that convert chemical energy into electrical energy and have attracted increasing attention due to efficient energy conversion capacity and minimal air pollution. One of the techniques that can be used in the production of SOFCs is the tape casting, as it minimizes production costs. The suspensions produced in the tape casting process are prepared by dispersing a powder in a solvent, which may be aqueous or not, coupled with a suitable dispersant, as well as binders, plasticizers, blowing agents and antifoams. After the mixing process, the suspension is formed through a leveling blade, which regulates the thickness of the produced tape, on a regular and flat conveyor surface, producing a thin, flexible and resilient tape. Several materials stand out in the composition of the anode of the fuel cells, among them, the nickel oxide and cerium doped with gadolinium, since they present high intragranular ionic conductivity and lower cost. In this work, nanoparticulated ceramic substrates of Nickel and Cerium Oxide doped with Gadolinium were formed through the casting of tapes in aqueous medium. Six suspensions were prepared using three different dispersants and varied proportions of organics. The three different suspensions used exhibited pseudoplastic behavior, desirable for colloidal processing by tape casting. The ribbons had a thickness range of 120 and 170 μm , recommended for use in solid oxide fuel cell anodes. The thermogravimetric curves showed total organic output at a temperature of 500 $^{\circ}\text{C}$. The sintering of the tapes and laminated ceramics occurred in three different temperatures: 1250 $^{\circ}\text{C}$, 1300 $^{\circ}\text{C}$ and 1400 $^{\circ}\text{C}$. X-Ray Diffraction tests were performed to observe the phases present before and after sintering. Density and porosity tests, mechanical resistance to bending and Scanning Electron Microscopy, in order to evaluate the properties of the tape.

Keywords: Tape Casting. Nickel oxide. Cerium doped with gadolinium. Rheology. Laminated Ceramics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Dispositivo de processo contínuo para colagem de folhas cerâmicas	20
Figura 2. 2 Desenho esquemático de um equipamento para colagem de fitas	20
Figura 2.3 Fluxograma das etapas de fabricação das fitas cerâmicas	21
Figura 2.4 Comportamento dos fluidos	28
Figura 2.5 Diagrama sobre o funcionamento de uma Célula a Combustível	34
Figura 2.6 Materiais mais usados na produção do anodo	36
Figura 2.7 Materiais mais usados na produção do catodo	37
Figura 2.8 Materiais mais usados na produção do eletrólito	38
Figura 3.1 Fluxograma das etapas de preparação das fitas cerâmica	42
Figura 4.1 Curva de viscosidade versus Taxa de Cisalhamento.....	47
Figura 4.2 Imagens das fitas cerâmicas com presença de defeitos	48
Figura 4.3 Imagens das fitas cerâmicas a verde	49
Figura 4.4 Curva termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) DA	51
Figura 4.5 Curva termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) DO	51
Figura 4.6 Curva termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) T	52
Figura 4.7 Difrátogramas das amostras de NiO/CDG, de composição DA	53
Figura 4.8 Difrátogramas das amostras de NiO/CDG, de composição DO	54
Figura 4.9 Difrátogramas das amostras de NiO/CDG, de composição T	55
Figura 4.10 Densidade e porosidade aparentes da composição DA.....	56
Figura 4.11 Densidade e porosidade aparentes da composição DO	57
Figura 4.12 Densidade e porosidade aparentes da composição T	57
Figura 4.13 Resistência mecânica à flexão das fitas a 1250°C.....	60
Figura 4.14 Resistência mecânica à flexão das fitas a 1300°C.....	60
Figura 4.15 Resistência mecânica à flexão das fitas a 1400°C.....	61
Figura 4.16 Estrutura dos laminados a 1400°C após resistência mecânica	61
Figura 4.17 Estrutura das superfícies das composições	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Reagentes utilizados	40
Tabela 3.2 Componentes, percentuais e composições utilizadas	41
Tabela 4.1 Dados da decomposição térmica das fitas cerâmicas à verde	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – Do inglês: American Society for Testing and Materials

ATD - Análise Termodiferencial

ATG - Análise Termogravimétrica

CDG- Cério Dopado com Gadolínio

CaCOS- Célula a Combustível do tipo Óxido Sólido

DRX - Difração de Raios X

ICDD- Centro Internacional para Dados de Difração

LaPFiMC – Laboratório de Propriedades Físicas dos Materiais Cerâmicos

LMMM- Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos

LAPET- Laboratório de Pesquisa em Petróleo

MAUD- Do inglês: *Materials Analysis using Diffraction*

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

NiO- Óxido de Níquel

Ms- Massa seca

Mu- Massa úmida

Mi- Massa imersa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVOS	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 COLAGEM DE FITA	18
2.2 SUSPENSÃO CERÂMICA PARA COLAGEM DE FITA.....	22
2.2.1 PÓ CERÂMICO.....	23
2.2.2 SOLVENTE	24
2.2.3 ADITIVOS	25
2.2.3.1 DISPERSANTE	25
2.1.3.2 LIGANTE.....	25
2.1.3.3 PLASTIFICANTE	25
2.1.3.4 SURFACTANTE.....	26
2.1.3.5 ANTIESPUMANTE.....	26
2.3 REOLOGIA	26
2.3.1 INTERAÇÃO ENTRE AS PARTÍCULAS	28
2.3.2 FORÇAS DE SUPERFÍCIE	29
2.4 CERÂMICAS A BASE DE NiO/CDG	32
2.4.1 ÓXIDO DE NÍQUEL	32
2.4.2 ÓXIDO DE CÉRIO DOPADO COM GADOLÍNIO.....	32
2.5 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO ÓXIDO SÓLIDO	33
2.5.1 MATERIAIS MAIS USADOS NA CONSTITUIÇÃO DO ANODO.....	35
2.5.2 MATERIAIS MAIS USADOS NA CONSTITUIÇÃO DO CATODO	36
2.5.3 MATERIAIS MAIS USADOS NA CONSTITUIÇÃO DO ELETRÓLITO	37
2.5.4 MATERIAIS MAIS USADOS COMO INTERCONECTORES.....	38
2.6 REOLOGIA	39
2.7 LAMINADOS CERÂMICOS	39
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	40
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.2 OBTENÇÃO DAS FITAS CERÂMICAS A BASE DE NiO/CDG	41
3.2.1 PREPARO DAS SUSPENSÕES.....	41
3.2.2 TRATAMENTO TÉRMICO	43

3.2.3 PROCESSO DE LAMINAÇÃO.....	43
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES CERÂMICAS	43
3.3.1 ENSAIO REOLÓGICO	43
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FITAS E DAS CERÂMICAS LAMINADAS ...	44
3.4.1 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA (ATD/ATG)	44
3.4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	44
3.4.3 DENSIDADE E POROSIDADE APARENTE	44
3.4.4 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO	45
3.4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA.....	46
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FITAS A VERDE	47
4.2.1 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA (ATD/ATG)	49
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	53
4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA	56
4.4.1 DENSIDADE E POROSIDADE	56
4.4.2 RESISTÊNCIA À FLEXÃO.....	59
4.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	62
4.5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	62
5. CONCLUSÕES	66
REFERÊNCIAS.....	67

1. INTRODUÇÃO

O aquecimento global tem motivado o surgimento de pesquisas sobre formas alternativas para a produção de energia elétrica, principalmente, maneiras oriundas de fontes limpas e renováveis. Algumas das tecnologias alternativas ao uso de combustíveis fósseis são o uso de biomassa, energia eólica, sistemas geotérmicos, células a combustível, entre outras. Dentre estas, as células a combustíveis se destacam como uma das mais promissoras (IRVINE; CONNOR, 2013).

As células a combustível do tipo óxido sólido (CaCOS) são dispositivos eletroquímicos, que tem despertado cada vez mais interesse devido à baixa emissão de poluentes, alta eficiência e flexibilidade de combustível. Entretanto, na geração de energia elétrica, em comparação a outros tipos de fonte energética, as altas temperaturas de funcionamento e o custo elevado de fabricação são limitantes significativos do desenvolvimento e aplicação das CaCOS. Desta maneira, o desenvolvimento de técnicas que barateiem os custos de produção e reduzam as temperaturas de funcionamento tem sido alvo de trabalhos recentes (MIRANDA, 2003).

Nesse sentido, pesquisas tem sido desenvolvidas objetivando reduzir a temperatura de funcionamento das células a combustível. Dentre elas, podem ser citados o desenvolvimento de um novo eletrólito com alta condutividade iônica ou diminuição da espessura do eletrólito/suporte (ZHANG, 2004; SINGHAL, 2000). Eletrólitos constituídos por céria dopada com elementos terras raras, principalmente, com gadolínio (CDG), são considerados atualmente um dos materiais mais promissores para CaCOS, devido a temperatura de operação, uma vez que são capazes de operar em temperaturas abaixo de 650°C. Eles apresentam condutividade iônica de duas a três vezes maior que a da zircônia estabilizada com ítria (ZEI) (STEELE, 2000; MOGENSEM; SAMMES; TOMPSETT, 2000; LIU, 2002), o seu coeficiente de expansão térmica ($12,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) é muito semelhante ao do Ni e de interconectores de aço inoxidáveis ferríticos (DING, 2009).

Dentre os diversos métodos existentes para a obtenção de materiais que podem ser aplicados em células a combustível, a técnica de colagem de fitas é umas das mais eficazes. O de um método de obtenção de filmes finos é uma

técnica bem estabelecida, capaz de produzir fitas homogêneas, estáveis, planas e que apresentam baixa espessura do material produzido, variando entre 1 e 1000µm de espessura (MYUNG et al., 2014). Este método frequentemente utiliza uma barbotina contendo pós cerâmicos, solvente, ligante, dispersante, plastificante, entre outros aditivos para a confecção das fitas (HOTZA, 1997).

É necessário inicialmente desenvolver a formulação ideal da barbotina. Neste processo, se tem grande possibilidade de variações tanto do sistema solvente/ligante, quanto nos demais aditivos, pois a suspensão apresenta composição variável de acordo com os pós que se faz uso. Tradicionalmente, as suspensões utilizadas no processo de colagem de fitas são geralmente desenvolvidas em um meio orgânico (solvente orgânico), uma vez que tem a capacidade de rápida evaporação e evita problemas com oxidação e solubilidade, porém muitos trabalhos sobre suspensões de base aquosa vem sendo desenvolvidos, uma vez que apresentam um baixo custo e são ambientalmente corretos, devido à redução na toxicidade. As principais desvantagens para a suspensão de base aquosa incluem a lenta velocidade de secagem, alta sensibilidade de quebra, floculação e baixa molhabilidade devido a elevada tensão superficial da água (EL- HALFIANE, 2014; DOREAU, 1998; SAKAR- DELIORMANLI, 2009. BITTERLICH, 2002).

Cada componente adicionado para a produção da suspensão cerâmica tem uma função específica. O solvente busca dissolver o pó utilizado, juntamente com o dispersante, o qual evita a formação de aglomerados, já que aumenta a magnitude da repulsão das cargas eletrostáticas presentes entre o pó e o solvente utilizado, os plastificantes melhoram a distribuição do ligante na suspensão, este, por sua vez, aumenta a resistência mecânica do corpo à verde. A colagem de fitas é efetuada através do movimento relativo entre uma lâmina niveladora (*doctor blade*) e uma superfície coletora. O processo pode ser de dois tipos, contínuo ou descontínuo. O processo é contínuo quando a superfície coletora se move sob uma lâmina fixa e é comumente empregado a nível industrial (HOTZA, 1997). A produção adequadas de fitas a verde depende fortemente de um controle rigoroso de todas essas variáveis, tornando a formulação da suspensão para o processo de colagem de fitas a base de água mais vantajosa (FU et al., 2010; CHO; HYUN, 2001).

A estabilidade da suspensão é um dos pontos mais importantes a serem estudados durante a formulação da barbotina para que se obtenha uma boa qualidade da fita produzida. O comportamento reológico é verificado através do estudo da viscosidade em função da taxa de cisalhamento (KUMARI, 2005).

Para que um material produzido via colagem de fitas seja aplicado nas CaCOS, é feita a deposição de um filme cerâmico sobre um suporte temporário, o qual se comporta como uma folha removível (AMADO, 2007). Atualmente, várias pesquisas vem sendo desenvolvidas com o objetivo de obter estruturas cerâmicas laminadas que sejam aplicáveis em CaCOS. As cerâmicas baseadas em NiO/CDG tem recebido bastante atenção devido ao custo relativamente baixo de fabricação, a possibilidade de melhorar as propriedades mecânicas e da temperatura de trabalho. Com base nisso, fitas de NiO/CDG utilizando diferentes dispersantes foram produzidas através da técnica de colagem de fitas e, em seguida, cerâmicas laminadas foram confeccionadas por processo de laminação com a finalidade de melhorar as propriedades físicas (tais como: densidade, porosidade e resistência mecânica) a fim de serem aplicadas em CaCOS.

1.1. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de fitas cerâmicas a base de NiO/CDG através do método de colagem de fitas, assim como investigar o comportamento reológico das suspensões, o comportamento térmico, mecânico e microestrutural das fitas e cerâmicas laminadas.

1.2. Objetivos Específicos

- Produzir fitas cerâmicas a base de NiO/CDG via colagem de fitas;
- Investigar o comportamento reológico das suspensões através das medidas de viscosidade;
- Investigar qual dispersante melhor promove a dispersão dos pós utilizados;
- Caracterizar as fitas e cerâmicas laminadas através dos ensaios de densidade e porosidade e resistência mecânica à flexão;
- Avaliar a microestrutura das fitas e cerâmicas laminadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Colagem de fitas

A técnica de colagem de fitas é um método de obtenção de filmes finos utilizado na produção de fitas de baixa espessura, as quais são de grande interesse da indústria eletrônica, se caracterizam por apresentarem grande área superficial, espessura na ordem de 1 a 1000 μ m (MYUNG et al., 2014) e uma alta viabilidade econômica (BITTERLICH; LUTZ; ROOSEN, 2002). Esta técnica surgiu em 1945, após a II Guerra Mundial, tornando-se um dos mecanismos de produção de filmes cerâmicos finos mais importantes, devido ao seu baixo custo. Nos anos de 1950, John L. Park Jr propôs a utilização de uma plataforma móvel formada a partir de materiais poliméricos, o que facilitou a possibilidade de utilização do processo, seja em modo contínuo ou descontínuo, em um método bastante semelhante ao utilizado atualmente (MISTLER; TWINAME, 2000).

A técnica de colagem de fitas utiliza em sua constituição pós cerâmicos, solvente, ligante, plastificante entre outros aditivos, tais como antiespumante, surfactante e dispersante, vale ressaltar que alguns desses aditivos orgânicos não necessitam estar presentes na constituição da suspensão cerâmica (HOTZA, 1997). Inicialmente, entre 1950 e 1970, o uso de solventes orgânicos foi realizado, como meio de dissolução da fase sólida, fazendo com que a evaporação fosse mais rápida e problemas como a oxidação fosse minimizada. Atualmente, grande parte das suspensões utilizadas são de base aquosa, essa substituição gerou grandes vantagens sob o aspecto ambiental, principalmente, por reduzir a toxicidade da produção das fitas, o que torna o processo menos danoso a quem o utiliza, além de diminuir os custos de produção (EL-HALFIANE, 2014; DOREAU, 1998; SAKAR-DELIORMANLI, 2009; BITTERLICH; HEINRICH, 2002). Embora o processo tenha evoluído e melhorado em diversos aspectos desde seu surgimento, alguns desafios ainda permanecem, tais como as condições de secagem da fita, fragilidade, presença de poros, entre outros (DIAS; SOUZA, 2008).

O processo de colagem de fitas consiste basicamente na deposição da suspensão cerâmica sobre um substrato- carreador para a produção de uma fita

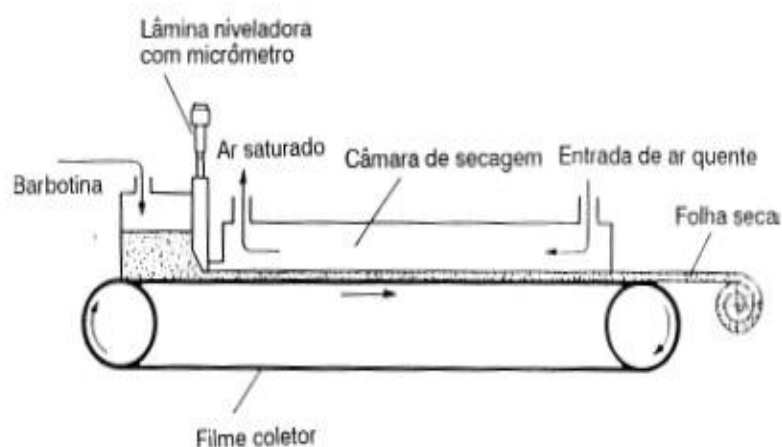
a verde, em que esses substratos são, comumente, materiais poliméricos, tais como polietileno, acetato de celulose, entre outros, os quais são escolhidos a depender da suspensão cerâmica a ser depositada, se orgânica ou aquosa. A preparação da suspensão é a etapa mais crítica do processo. Esta é formada por um pó cerâmico, um veículo e aditivos orgânicos. Após a etapa de preparação, tem a colagem e em seguida, a evaporação do excesso de solvente, resultando em um produto flexível (SNIJKERS, 2004).

A grande dificuldade de desenvolvimento da técnica é estabelecer uma composição ideal para o material específico utilizado, de modo que a suspensão apresente comportamento reológico adequado e a fita produzida apresente boa resistência a verde, seja flexível e a presença de poros seja reduzida. A quantidade de cada componente deve ser regulada por quem propõe a composição, não existe uma fórmula pronta, cada material apresenta uma necessidade de componente específica (SANTANA, 2008). Este método não apresenta restrições no aspecto de uso dos sistemas solvente/ligante, geralmente, a quantidade baseia-se no percentual em massa de pó utilizado. O processo pode ser contínuo ou descontínuo, dependerá da necessidade de fabricação, assim como a matéria-prima pode variar de acordo com a necessidade de utilização (FILHO, 2013).

O processo tem como princípio de funcionamento o movimento relativo do reservatório que contém a suspensão ou do substrato que a receberá, para isso, o fluxo de arraste é gerado através da velocidade com que o substrato consegue se deslocar em relação ao reservatório, o que promoverá o escoamento da suspensão, permitindo, dessa forma, uma deposição de maneira uniforme (JEAN; WANG, 1999). A Figura 2.1 demonstra o funcionamento do *Tape casting*, que se caracteriza, basicamente, em depositar a barbotina no suporte do reservatório para que ela seja arrastada e a fita seja produzida. A colagem acontece por meio do movimento de arraste da suspensão entre uma lâmina niveladora (*Doctor Blade*), que permite o controle da abertura feito por micrômetros, localizado na parte superior deste, o que permite o ajuste da espessura do filme verde, de acordo com a espessura final desejada, além de uma superfície coletora, que geralmente é um filme descartável. A viscosidade da suspensão, a velocidade do dispositivo móvel na colagem, e a pressão

exercida pela suspensão no reservatório também influenciam a espessura do filme colado (CHOU; KO; MAN, 1987).

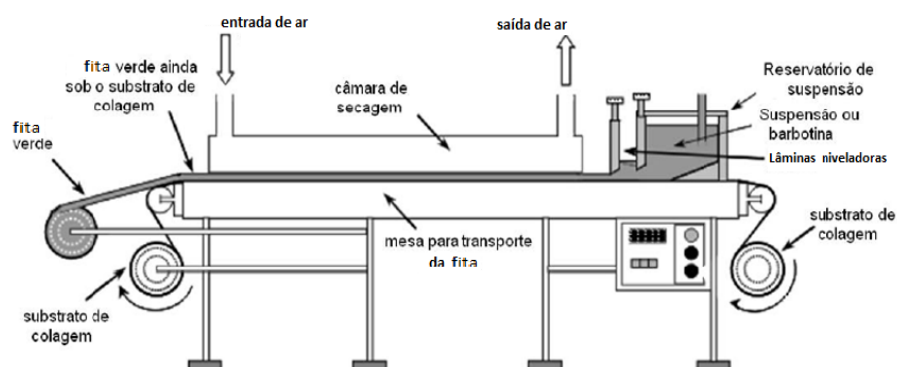
Figura 2.1. Dispositivo de processo contínuo para colagem de folhas cerâmicas.



Fonte: (MISTLER; SHANEFIELD; RUNK, 1978).

A figura esquemática que representa o equipamento utilizado para a colagem de fitas é apresentada na Figura 2.2, em que se pode ver uma mesa que abriga um substrato móvel, um reservatório para suspensão, com as lâminas niveladora, um sistema de separação entre a fita a verde e o substrato de colagem.

Figura 2.2. Desenho esquemático de um equipamento para colagem de fitas.

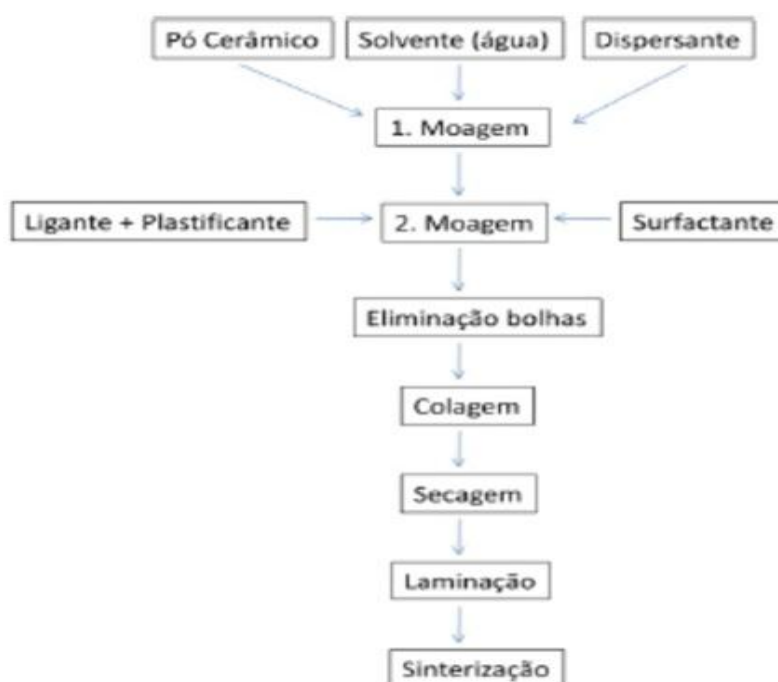


Fonte: (MISTLER, 2000).

Alguns parâmetros devem ser determinantes para a espessura da fita produzida, tais como: altura da lâmina niveladora, formato do reservatório, altura da coluna de suspensão dentro do reservatório e largura da lâmina, assim como alguns fatores físicos, como: viscosidade da suspensão, velocidade de escorregamento, pressão exercida pela lâmina sobre a suspensão, entre outros (DIAS; SOUZA, 2008).

Para se obter uma peça cerâmica a partir da técnica de colagem de fitas, algumas etapas precisam ser seguidas, as quais são apresentadas no fluxograma da Figura 2.3. A etapa inicial consiste na formulação da barbotina a ser depositada, em que se tem o pó cerâmico precursor, solvente e demais aditivos, os quais devem ser misturados e homogeneizados por um determinado intervalo de tempo. Após, deve ser realizada a etapa de deaeração, com a finalidade de eliminar bolhas de ar contidas na suspensão, evitando, dessa maneira, que sejam gerados defeitos no produto final. Posteriormente, a suspensão deve ser depositada para a realização da colagem. Subsequentemente, a fita deve passar pela etapa de secagem, corte e tratamentos térmicos (MISTLER, 2000).

Figura 2.3. Fluxograma das etapas de fabricação das fitas cerâmicas.



Fonte: (MISTLER, 2000).

A etapa de secagem, realizada após a colagem, se caracteriza pela remoção do excesso de solvente e dos aditivos orgânicos, mediante evaporação lenta e gradual, a fim de se evitar a introdução de defeitos na microestrutura da peça cerâmica (BAQUERO; ESCOBAR; FRADE; HOTZA, 2013). Desta maneira, é necessário que existam rampas de temperatura para evitar transições abruptas, bem como tempo de permanência suficiente para a condução de calor ocorrer de maneira igualitária ao longo de toda a espessura da fita, o que previne a heterogeneidade microestrutural (FILHO, 2013).

Esta é uma técnica que apresenta entre as principais vantagens a simplicidade do processo de colagem de fitas e um custo relativamente baixo. As limitações apresentadas estão relacionadas à determinação das proporções em massa da formulação da barbotina, ajuste dos parâmetros da técnica e escolha dos reagentes adequados.

2.2 Suspensão cerâmica para colagem de fitas

As barbotinas são suspensões cerâmicas utilizadas para a colagem de fitas, constituídas por um pó cerâmico, solvente (aquoso ou orgânico), ligante, dispersante, plastificante e surfactante, os quais são ajustados conforme as proporções mássicas bem definidas e determinadas previamente, de forma a produzir uma suspensão com alto teor de sólidos com comportamento reológico adequado. Antiespumantes também são utilizados, principalmente, em suspensões aquosas, pois reduzem a tensão superficial da água, facilitando o escape de voláteis e homogeneização da suspensão (DIAS; SOUZA, 2008).

A suspensão é preparada basicamente em duas etapas principais. Na primeira, o pó cerâmico é misturado ao solvente e ao dispersante, na segunda, o ligante, plastificante, surfactante e antiespumante são adicionados à mistura (VILARDO; SILVA; MIRANDA, 2012).

O comportamento reológico é um dos fatores mais importantes a serem analisados, a suspensão deve apresentar característica de comportamento pseudoplástico, o qual se caracteriza pela diminuição da viscosidade quando impostas a tensões de cisalhamento e que aumente quando não há mais tensões impostas. Isto facilita o fluxo de passagem da suspensão sob a lâmina niveladora

e posteriormente evita a sedimentação de partículas, promovendo, assim, a uniformidade da suspensão depositada (LETILLY, 2012).

Os aditivos orgânicos são adicionados em pequenas quantidades e eliminados na etapa de tratamento térmico, de modo que não devem estar presentes no produto final. Eles são fundamentais para conferir à suspensão características reológicas apropriadas, sendo essenciais para um processamento bem realizado e obtenção de produto final com propriedades adequadas (VILARDO; SILVA; MIRANDA, 2012).

Desta maneira, observa-se que o preparo das suspensões com comportamento adequado não é simples, o que proporciona a busca constante por novos aditivos, assim como ajustes nas formulações, para a produção de barbotinas cada vez mais homogêneas e estáveis.

2.2.1 PÓ CERÂMICO

O pó cerâmico é um dos componentes mais importantes da suspensão. As propriedades físicas dos materiais cerâmicos dependem da microestrutura, a qual é basicamente função das características do pó, da conformação e da sinterização do mesmo, para isso, é necessário que o pó seja bem caracterizado a fim de permitir o controle da microestrutura da peça cerâmica a qual dará origem (PUGH; BERGSTROM, 1994).

Os principais fatores a serem analisados com relação ao pó são: tamanho médio de partículas, distribuição de tamanhos de partículas, área superficial e pureza do pó (MISTLHER, 2000). O tamanho médio de partículas, geralmente, encontra-se na faixa de 1 e 1000nm, no intervalo em que as partículas são conhecidas como colóides, devido a isto, as suspensões são conhecidas por suspensões coloidais. A distribuição do tamanho de partículas deve ser adequada de modo a promover uma alta densificação durante a sinterização, de modo que haja um empacotamento adequado. A área superficial do pó é diretamente proporcional ao quanto de aditivo será utilizado, pois determina a interface entre o pó cerâmico e os aditivos, a faixa ideal a ser utilizada é entre 5 e 15m²/g, uma vez que faixas acima desta promove problemas na dispersão de pós nanométricos, dificultando a produção de suspensões coloidais (MEIER; URECH; GAUCKLER, 2004).

A pureza do pó interfere no comportamento de densificação da fita, assim como nas propriedades finais da fita cerâmica, tais como: resistência mecânica, comportamento elétrico e magnético, condutividade térmica, entre outras (FILHO, 2013). Para uma maior densidade deve ser utilizada uma carga de sólidos superior a 20% em massa, de modo a reduzir a retração final (HOTZA, 1997).

2.2.2 SOLVENTE

O veículo consiste no meio em que o pó cerâmico e os demais aditivos serão dispersos. O solvente tem a função de dissolver os aditivos que compõem a suspensão cerâmica e a proporção utilizada é limitada pelo conjunto de reagentes utilizados. Um bom veículo de dispersão deve ser capaz de dissolver os reagentes, distribuir uniformemente as partículas de pó, assim como aditivos, de modo que não reaja com pó e evapore após a deposição sem prejudicar a fita cerâmica (PUGH; BERGSTROM, 1994).

Os solventes podem ser de natureza orgânica ou aquosa. Os orgânicos são largamente utilizados na produção de suspensões devido à baixa viscosidade, alta pressão de vapor, baixa energia superficial, dentre eles destacam-se: etanol, metanol, tolueno, acetona e isopropanol (FU, 2010). Devido a inflamabilidade e toxicidade destes solventes, vem crescendo o uso da água como solvente (SUCIU, 2012).

2.2.3 Aditivos

Os aditivos são componentes de natureza orgânica que promovem comportamento reológico adequado e melhoram a propriedades da fita à verde.

2.2.3.1 Dispersante

Os dispersantes apresentam função primordial na preparação de uma suspensão, pois são responsáveis por fazer as partículas sólidas interagirem com o solvente evitando a formação de aglomerados, já que aumentam a

magnitude da repulsão das cargas eletrostáticas presentes entre a parte sólida e a líquida na formação inicial da suspensão (HOTZA, 1995). Para se obter uma dispersão das partículas, é necessário fazer uma compensação das forças de atração que estão presentes, para que haja uma competição com as forças repulsivas, já que estas podem modificar o estado da dispersão original, as forças podem se originar de três tipos: desenvolvimento de cargas elétricas na partícula, resultante da interação do meio líquido com a superfície; da adsorção superficial dos polímeros de cadeia longa que dificultam por meio de impedimento estérico a aproximação entre as partículas (HOTZA, 1997).

2.2.3.2 Ligante

Os ligantes são macromoléculas orgânicas de cadeia longa formadas por pequenas unidades de repetição denominadas “*monômeros*”, unidas por ligações de caráter covalente, apresentam por função principal, fornece as propriedades da fita a verde, tais como, resistência e flexibilidade. Eles promovem a formação de pontes de ligação (orgânica) entre as partículas que promovem uma forte adesão entre elas após a evaporação do solvente (HOTZA, 1997).

2.2.3.3 Plastificante

São substâncias orgânicas de baixo peso molecular, se comparados aos ligantes, que tem por função principal, melhorar a flexibilidade das fitas a verde, pois ao serem misturados junto com os ligantes, quebram os alinhamentos próximos às ligações dos ligantes e aumentam a trabalhabilidade do material. O plastificante tem por principal função de dissolver o ligante, para promover uma melhor distribuição na suspensão, de modo a promover as propriedades viscoelásticas do sistema, de modo a tornar a fita flexível, permitindo melhor manipulação. O plastificante pode atuar de diversas maneiras, elas podem ser: reduzir a força das ligações do tipo van der Waals e a temperatura de transição vítrea do material, para reduzir a resistência mecânica e aumentar a flexibilidade, lubrificar a matriz da fita, facilitando o movimento relativo entre as partículas, induzindo à deformação plástica da fita em lugar da fratura. Os plastificantes

mais utilizados são: glicóis, glicerina, polietilenoglicol, entre outros (REED, 1995).

2.2.3.4 Surfactante

Os surfactantes funcionam como controlador da tendência das moléculas serem adsorvidas na superfície, o que acontece devido a apresentarem cabeça polar, a qual irá interagir com a água e cauda apolar, que irá interagir com os materiais orgânicos presentes no meio, podendo formar micelas e controlar o meio. O surfactante presente em meio aquoso tenderá a afetar as forças presentes no meio e prevenir a aglomeração (TERPSTRA, 1995).

2.2.3.5 Antiespumante

Utilizado comumente nas suspensões cerâmicas com a finalidade de reduzir as bolhas oriundas do processo de mistura dos reagentes, para que não se tornem possíveis defeitos após a etapa de secagem (HOTZA, 1997).

2.3 Reologia

A reologia é a ciência que estuda a deformação e o escoamento de corpos sólidos ou fluídos, bem como gases ou líquidos, também pode ser definido como o estudo das características de um fluxo de deformação de um determinado material, quando ele é submetido a uma tensão ou força externa. A natureza dos materiais não é o aspecto principal, pois podem ser sólidos, líquidos ou até mesmo gases, o aspecto fundamental é que sejam de natureza homogênea para que haja um modelo matemático ideal para ser utilizado (OZKAN, 1999).

Para se estudar o comportamento reológico de suspensões, como acontece neste trabalho, é necessário que o volume do material seja muito maior do que a quantidade de partícula sólida (OZKAN, 1999). É necessário que a barbotina seja bem homogênea e que a quantidade de aditivos utilizada permita um comportamento adequado ao solvente utilizado e que o aparelho utilizado para a análise reológica consiga varrer a faixa de viscosidade da suspensão. O controle das propriedades reológicas se dá com a proposição de sistema ligante/

plastificante adequado, para que o processo se torne viável (LEBEAU, 2007). Existe uma grande variação das composições das suspensões de materiais cerâmicos, o que é fruto de um sistema que permite uma grande alteração das proporções de adição dos componentes orgânicos, neste processamento de materiais cerâmicos, algumas características no fluxo podem ser desejáveis ou não, o que depende do caráter do comportamento desse material, uma vez que a viscosidade da massa cerâmica é reduzida com o aumento da taxa de cisalhamento, para suspensões pseudoplásticas, uma vez que o processo de deformação é facilitado (TAROCO, 2008) .

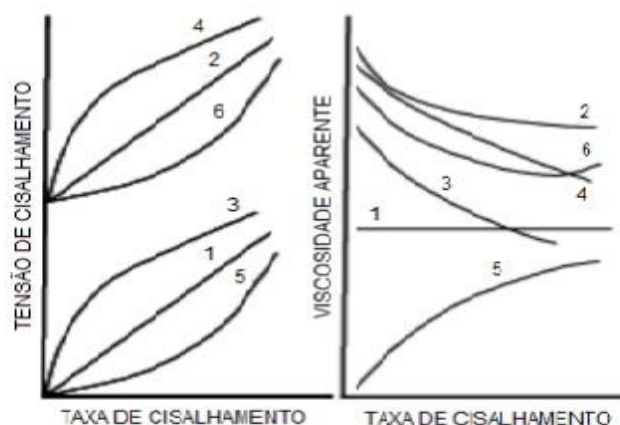
Para a obtenção de uma fita cerâmica com boas propriedades microestruturais, a barbotina deve apresentar uma boa estabilidade, de tal modo que não exista separação de fases durante o período de processamento da suspensão cerâmica. O comportamento reológico da barbotina sofre influência de diversos parâmetros, tais como: tamanho e distribuição de partículas, concentração do pó cerâmico, tensão de cisalhamento e temperatura da barbotina (LETILLY, 2012).

O comportamento reológico é determinado pela natureza das partículas e pelo alcance das interações moleculares de curta distância (BOTELLA, 2005). Em geral, pode-se dizer que as partículas que constituem uma suspensão são esféricas, rígidas e do mesmo tamanho, elas podem, desta maneira, interagir com as moléculas do meio, gerando uma estrutura que pode ser ordenada ou desordenada. Quando se introduz uma esfera em um fluído, o fluxo é alterado, refletindo, assim, na viscosidade (BOTELLA, 2005).

Em uma esfera pequena, menor que $1\mu\text{m}$, as forças de interação entre partículas são enormes, o que promove um aumento da viscosidade, bem como uma mudança no comportamento do fluído (BOTELLA, 2005).

Deve-se levar em consideração a plasticidade do material cerâmico para se definir se o comportamento apresentado é ou não desejado, a fim de reduzir os possíveis defeitos apresentados pela peça final. A Figura 2.4 apresenta alguns comportamentos que podem ser apresentados por fluidos, em que pode se observar que nem todos os comportamentos de viscosidade são lineares, pois dependem do caráter do fluído, da quantidade de sólido, do tempo de mistura, da taxa de cisalhamento entre outros aspectos (KUMARI, 2005).

Figura 2.4. Comportamento dos fluidos (1) Newtoniano, (2) de Bingham, (3) Pseudoplástico, (4) Pseudoplástico com tensão de escoamento, (5) dilatante, (6) dilatante com tensão de escoamento.



Fonte: (OLIVEIRA, 2000).

2.3.1 Interação entre as partículas

Os defeitos e as trincas presentes nos materiais interferem nas resistências dos mesmos, esses defeitos podem ser resultantes de aglomerados formados na produção da suspensão, o que leva a um empacotamento não homogêneo podendo resultar em espaços vazios que se evidenciam após os tratamentos térmicos, tais como sinterização. O que se pode fazer para minimizar isto é buscar homogeneizar a suspensão ao máximo para que haja uma boa dispersão das partículas. Os sólidos presentes nas barbotinas costumam sedimentar na suspensão, uma vez que apresentam densidade maior que a do solvente, para isso é necessário manter a estabilidade da suspensão, a fim de que ela mantenha as partículas suspensas (TERPSTRA, 1995).

A formação das fitas baseia-se em mecanismos de estabilização e para que isso ocorra é necessário saber que o que mantém uma suspensão com boas propriedades são as atuações das forças Coulombianas de atração e repulsão. Essa estabilização pode ocorrer de duas maneiras: eletrostaticamente ou estericamente, o que depende do comportamento dos íons presentes no meio (TERPSTRA, 1995). A formação das fitas baseia-se em mecanismos de estabilização e para que isso ocorra é necessário saber que o que mantém uma

suspensão com boas propriedades são as atuações das forças Coulombianas de atração e repulsão. Essa estabilização pode ocorrer de duas maneiras: eletrostaticamente ou estericamente, o que depende do comportamento dos íons presentes no meio (TERPSTRA, 1995). A formação de glomerados ou estruturas tridimensionais de partículas é consequência da atuação de uma força de atração existente entre as partículas em suspensão, esta força de atração é denominada força de Van der Waals, originadas da interação entre dipolos elétricos permanentes ou induzidos, presentes no interior das partículas (TERPSTRA, 1995).

2.3.2 Forças de superfície

As forças interatômicas podem ser definidas como a força que resulta da interação entre dois corpos (TERPSTRA, 1995), podendo ser classificadas de acordo com as características físico-químicas e da interface partícula-solvente, divididas em: Forças Coulombianas, que são de longo alcance, de Van Der Waals, que são de escala atômica em longo alcance e de fracas de curto alcance, tais como ligações de hidrogênio, ligações covalentes, entre outras (TERPSTRA, 1995). A aglomeração ou formações de estruturas tridimensionais das partículas é consequência da atuação de uma força atrativa existente entre as partículas da suspensão, que são as forças de Van der Waals, originária da interação entre dipolos elétricos permanentes ou induzidos, presentes na parte interior da partícula (TERPSTRA, 1995).

A interação entre dipolos individuais é comumente bastante fraca, pois a somatória dos componentes de atração de todos os dipolos elétricos das partículas resulta em uma força de atração alta. Para facilitar a compreensão do estado de equilíbrio do sistema de forças, costuma-se associar-se a uma força de Van der Waals a variação da energia potencial de atração, que é função da separação das partículas. Quando essas partículas se aproximam, acontece uma rápida diminuição da energia do sistema, constituindo a força motriz para a ocorrência de aglomeração das partículas. O nível de energia que se alcança através da união das partículas é baixo de tal modo que os aglomerados formados são tão estáveis que a agitação (seja térmica ou não) do meio, mediante mistura da suspensão não é capaz de romper (PANDOLFELLI, 2000).

2.4 Cerâmicas a base de NiO/CDG

O estudo dos materiais nanoestruturados tem despertado grande atração da indústria e, conseqüentemente, dos pesquisadores, nos últimos anos, graças à possibilidade de melhoria das propriedades que estes materiais podem ter em relação aos demais. O primeiro período em que se tem o desenvolvimento em pesquisa e aplicação de materiais em escala nano é na década de 1970-80, nesta fase observou-se que a microestrutura dos materiais era um parâmetro diretamente relacionado as suas propriedades físicas. Na segunda fase de desenvolvimento desta linha de pesquisa, tem-se o reconhecimento de que essas estruturas permitiam a geração de sólidos com estruturas atômicas eletrônicas novas e com melhores propriedades, o que faria surgir materiais com diferentes composições e cada vez mais finos e/ou menores, ou seja, foi o momento de consagração e se caracterizou como consagração de linha de pesquisa, difundindo pesquisas sobre os materiais nanoestruturados (BATSON, 2002; PONCHARAL, 1999).

Atualmente, são definidos como materiais em que sua constituição o tamanho das partículas presentes gira em torno de 10^{-9}m , tipicamente, menores que 100nm (GLEITER, 1992), ou seja, são materiais que apresentam uma microestrutura com tamanho característico na ordem de poucos nanômetros. Esses materiais apresentam propriedades melhoradas em relação aos policristais comuns e sólidos amorfos, devido ao aumento da resistência ou dureza, melhoria na ductilidade/tenacidade, entre outras propriedades melhores, entretanto, pelo fato de serem metaestáveis suas estruturas e propriedades dependem do modo como são preparadas, do tempo de preparação e da temperatura (GLEITER, 1995).

Os materiais nanoestruturados são de grande interesse para estudo e aplicação na área eletrônica, por possuírem alta densidade de contornos de grãos, com átomos situados nos contornos, o que permite que eles apresentem melhorias nas propriedades mecânicas, físicas, magnéticas, entre outras, as quais são determinadas de acordo com a microestrutura, a dimensão e distribuição dos grãos, pois a morfologia de contorno de grão, o contorno de interfaces e o arranjo atômico dos produtos determinam as propriedades apresentadas (GLEITER, 1992).

Esses materiais são divididos em três categorias, a primeira engloba materiais com dimensões reduzidas na forma de nanopartículas, fios, fitas ou filmes finos, podendo ser obtidos por diversas técnicas. Uma outra categoria que compreende os materiais de microestrutura limitada por área superficial fina, podendo ser obtido por deposição química ou física e irradiação laser, a terceira categoria engloba sólidos volumétricos de microestrutura na escala nanométrica. De acordo com a forma dimensional que apresentam: cristalitos em forma de camadas, cristalito em forma de barras de seção circular (com diâmetro em dimensões nanométricas) e cristalitos em formas equiaxiais. Eles podem ser classificados segundo a constituição química, em quatro categorias diferentes, os de contornos e cristalitos de mesma composição química, as de diferentes constituições química, a de variação na composição química entre a região interfacial e os cristalitos e as de diferentes composições químicas dispersos em uma matriz (SIEGEL, 1994).

Os materiais nanoestruturados se caracterizam por apresentarem tamanhos de grãos reduzidos, grande parte dos átomos se localizam nos contornos de grão, enquanto nos demais materiais, os átomos se encontram nos grãos, os tamanhos dos grãos são tidos como consideráveis quando se aproximam de 10nm, quando a fração de átomos no contorno é destacada (SIEGEL, 1994).

2.4.1 Óxido de níquel

Os elementos terra raras são de fundamental importância na área industrial, dentre eles, os que mais se destacam são: o cério e o lantânio. Os óxidos destes elementos são promotores estruturais e de diversas aplicações no campo eletroeletrônico (SARA COLUSSI, 2007).

O óxido de níquel, apresenta fórmula química NiO, apresenta número de oxidação II, classificado como óxido de metal de base. A produção do NiO acontece por vários métodos, o modo mais efetivo acontece após o aquecimento do pó de níquel metálico a 400°C, que ao reagir com o oxigênio, o fornece como produto, pode, também, ser produzido por pirólise de níquel (II), a depender do interesse de utilização do pó resultante, uma vez que cada método de produção fornece um NiO com especificação para utilização diferente. A estrutura adotada

é a de NaCl (Estrutura de Cloreto de Sódio), mais conhecida como Sal-gema, com o níquel octaédrico (II) e O^{2-} , podendo apresentar estequiometria diferente da razão 1:1, o que pode ser observado de acordo com a cor que o pó apresentar, verde é quando o pó apresenta razão estequiométrica de 1:1 e preto quando não.

O campo de aplicação do NiO é vasto, geralmente, é utilizado na produção de ligas, baterias, catalisadores químicos e é, atualmente, um dos constituintes mais importantes das células a combustível de óxido sólido. O óxido de níquel nanoestruturado possui, dentre as principais aplicações, sistema catalítico para reações químicas e substratos eletrônicos.

2.4.2 Óxido de cério dopado com gadolínio

O óxido de cério dopado com gadolínio é um material cerâmico que vem sendo muito estudado devido a ampla utilização em células a combustível de óxido sólido, bloqueadores de UV, biomateriais, sensores eletroquímicos, materiais luminescentes, de polimento etc. O interesse da indústria tecnológica pelo uso da CDG é crescente devido a propriedade de absorver e liberar oxigênio, o que pode acontecer sob condições reversíveis de oxidação e A redução, cujo processo é denominado estocagem de oxigênio (TROVARELLI, 2007).

Esses materiais são condutores iônicos, capazes de conduzir eletricidade através dos íons presentes. O óxido de cério dopado com gadolínio tem se destacado por apresentar alta capacidade de condução de eletricidade a temperaturas relativamente baixas (600°C), o que faz com que estejam presentes na constituição das PaCOS (TROVARELLI, 2007).

.

2.5 Células a combustível do tipo óxido sólido

Nos últimos anos, é crescente as pesquisas quanto ao desenvolvimento de fontes alternativas para geração de energia elétrica em substituição às fontes não renováveis, de modo a garantir um equilíbrio ambiental. Neste contexto, as

células a combustível despertam grande interesse por serem capaz de gerar energia sustentável, com elevada eficiência (HAILE, 2003).

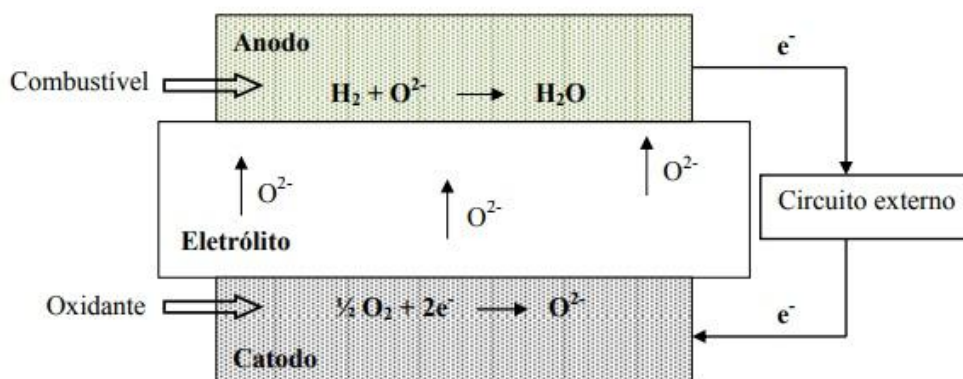
As células a combustível de óxido sólido são dispositivos capazes de converter diretamente energia química em energia elétrica e calor através de uma alimentação contínua de um combustível e de um oxidante. Esta é uma das tecnologias de produção de energia renováveis mais promissoras, uma vez que são minimamente poluentes, bem como apresenta uma elevada capacidade de conversão energética. São dispositivos formados basicamente por dois eletrodos, um anodo e um catodo, separados por um eletrólito. De modo geral, uma célula a combustível é composta por unidades conectadas entre elas, cada uma dessas unidades é conhecida como célula unitária, elas são formadas por dois eletrodos porosos separados por um eletrólito denso. A conversão de energia acontece por meio de duas reações eletroquímicas, uma delas é a oxidação de um combustível, comumente o hidrogênio, no anodo, do qual os elétrons que surgiram percorrem um circuito externo até o catodo, em que o oxidante, tipicamente o oxigênio, é reduzido (SINGHAL, 2000; MINH, 1993).

Nos últimos anos, as CaCOS vêm despertando grande interesse graças à sua elevada eficiência na conversão de energia e flexibilidade no uso do combustível. Dentre as principais vantagens das células a combustível, pode-se citar a não necessidade do uso de metais nobres como catalisadores, possibilidade de projeção em diferentes montagens, silenciosas durante o funcionamento, além da facilidade no gerenciamento de operação e fabricação, devido a todos os seus componentes serem sólidos (MINH, 1993).

As células a combustíveis planares representam maior parte dos dispositivos em estudos e consistem em células unitárias retangulares ou circulares, as quais podem ser suportadas no eletrólito ou em um dos eletrodos, o componente de suporte deve apresentar uma espessura significativa para oferecer estabilidade à célula unitária (SINGHAL, 2000).

O funcionamento de uma CaCOS envolve a redução da molécula de O_2 no catodo, difusão do O^{2-} através do eletrólito e oxidação do combustível pelo O^{2-} no anodo. Nele, ocorrem as reações de oxidação do combustível, comumente o hidrogênio, gerando elétrons e produtos gasosos, como é mostrado na Fig. 2.5.

Figura 2.5. Diagrama sobre o funcionamento de uma CaCOS



Fonte: NÓBREGA, 2013.

Para evitar a mistura dos gases do anodo e catodo, além de apresentar uma condutividade iônica adequada é indicado que o eletrólito seja denso. Todos os componentes usados nas células a combustível devem apresentar estabilidade química e dimensional tanto nas atmosferas de oxidação, quanto redução, além de compatibilidade química e uma boa condutividade (SINGHAL, 2000).

Os materiais comumente utilizados na constituição das CaCOS trabalham em uma faixa de temperatura entre 800-1000°C, o que torna um processo caro e delicado de ser utilizado, o uso de céria dopada com gadolínia objetiva minimizar essa faixa de temperatura para cerca de 600-700 °C.

2.5.1. Materiais mais usados na constituição do anodo

O anodo tem a função de fornecer os sítios em que ocorrem as reações eletroquímicas de oxidação catalítica do gás combustível com os íons de O^{2-} provenientes do catodo. O eletrodo é capaz de fornecer trajetórias para que os elétrons sejam transportados do sítio da reação na interface anodo/eletrólito para os interconectores da célula a combustível (NASCIMENTO et al., 2009).

O anodo deve permanecer estável durante todo o funcionamento da célula, para isso existem alguns requisitos necessários a ser atendidos, tais como: condutividade elétrica, promover reações de reforma interna a depender do combustível utilizado, estabilidade em atmosfera redutora, e, principalmente, ser fino o suficiente para evitar possíveis percas por transferência de massa, além disso, deve apresentar uma porosidade média de 40%, assim como, uma expansão térmica compatível com os demais componentes da CaCOS (WINCEWICZ; COOPER; SOURCES, 2005).

Os materiais mais utilizados na constituição do anodo são o óxido de níquel e zircônia estabilizada com ítria a 8% em mol (NiO/ YSZ), pois são de baixo custo e apresentam boa estabilidade em atmosferas redutora a altas temperaturas e possuem coeficiente de expansão térmica próximo dos outros materiais que compõe a célula a combustível. Outros matéria também podem ser utilizados na constituição dos anodos, como está demonstrado na Fig. 26 em que estão presentes os materiais mais utilizados na constituição dos anodos da CaCOS, tais como a YSZ dopada com óxido de cobre (CuO_2), cromita de lantânio dopada com estrôncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$) e óxidos de cério dopado com gadolínio (WINCEWICZ; COOPER; SOURCES, 2005).

Os anodos de CeO_2/GDC são capazes de atingir 470 mW.cm^{-2} a 1000°C , exibe boa condutividade iônica e eletrônica em atmosfera redutora, principalmente quando associado ao óxido de níquel, pois o NiO atua como um excelente catalisador nas reações de reforma e eletrocatalisador nas reações de oxidação eletroquímica do combustível. O Ni^{2-} é responsável pela condutividade elétrica dentro do anodo, que, ao ser adicionado CDG, impedem a aglomeração de partículas dispersas durante o processo de operação das CaCOS (WINCEWICZ; COOPER; SOURCES, 2005).

Figura 2.6. Materiais mais usados na produção do ânodo.

Materiais à base de níquel	Fórmulas químicas representativas	Materiais à base de cobre	Materiais à base de lantânio	Outros tipos de materiais
NiO/YSZ	YSZ $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x \sim 0,08-0,1$)	$\text{CuO}_2/\text{CeO}_2/\text{YSZ}$	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$	CeO_2/GDC
NiO/SSZ	SSZ $(\text{ZrO}_2)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($x \sim 0,8$)	CuO_2/YSZ	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}^*_y\text{O}_3$	TiO_2/YSZ
NiO/GDC	GDC $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \sim 0,8/ y \sim 1,8$)	$\text{CuO}_2/\text{CeO}_2/\text{SDC}$		
NiO/SDC	SDC $\text{Ce}_x\text{Sm}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \sim 0,8/ y \sim 1,9$)			
NiO/YDC	YDC $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \sim 0,8/ y \sim 1,96$)			

$M^* = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$.

Fonte: Adaptação de NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009.

A utilização de NiO/CDG visa minimizar os custos de produção e melhorar a condução iônica desses materiais, uma vez que ao se utilizar a dupla dopagem ao se utilizar NiO e CDG há um aumento da condutividade iônica intragranular do óxido de cério e uma melhoria das propriedades das CaCOS (WINCEWICZ; COOPER; SOURCES, 2005).

2.5.2. Materiais mais usados na constituição do catodo

O catodo de uma célula a combustível é o eletrodo onde o oxigênio puro, ou do ar, sofre redução a íons de O^{2-} dentro de cada uma das células unitárias. Os materiais que compõem o catodo são dependentes da temperatura, forma dos grãos, microestrutura e dos processos de deposição. Eles precisam apresentar características tais como alta condutividade eletrônica, compatibilidade química com o eletrólito, estabilidade em atmosfera oxidante e alta condutividade iônica. A escolha do material apropriado depende da temperatura de operação e do material cerâmico do eletrólito. A manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) é o material mais utilizado na produção dos catodos, devido a boa compatibilidade entre o coeficiente de expansão térmica do eletrólito e o material em questão. Além disso, a LSM apresenta alta estabilidade e boa atividade catalítica nas reações de redução do oxigênio, em

temperaturas superiores a 800° C. Para temperaturas entre 600°C e 800°C, os materiais mais utilizados são a ferrita de lântanio dopada com estrôncio (LSF) e a ferrita cobaltita de lantânio dopada com estrôncio (LSCF), como é mostrado na Fig. 2.7(NESARAJ *et al.*, 2006).

Figura 2.7. Materiais mais usados na produção do catodo.

Materiais baseados no lântanio	Fórmula química representativa	Materiais baseados no estrôncio	Fórmula química representativa	Materiais baseados no gadolínio	Fórmula química representativa	Materiais baseados no ítrio	Fórmula química representativa
LSM	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0,2$)	SSC	$\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0,5$)	GSC	$\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x \sim 0,2$)	YSCF	$\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0,7 / x \sim 0,3 - 0,8$)
LSF	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x \sim 0,2$)	NSC	$\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0,8$)	GSM	$\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0,3 - 0,6$)	YCCF	$\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ ($x = 0,2 / y \sim 0,1 - 0,7$)
LSCF	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($x \sim 0,4 / y \sim 0,2$)	BSCCu	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$			YBCu	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Fonte: Adaptação de NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009.

2.5.3. Materiais mais usados na constituição do eletrólito

O componente responsável pela condução do íon oxigênio, que migra do catodo para anodo, onde reage com o gás combustível gerando corrente elétrica, é o eletrólito. Para que um material seja utilizado na constituição de uma CaCOS é necessário ele apresentar algumas propriedades, tais como: estabilidade química a altas temperaturas seja em atmosfera oxidante seja em atmosfera redutora, coeficiente de expansão térmica próxima a dos eletrodos, impermeabilidade gasosa e elevada condutividade iônica, não permitindo a migração de elétrons do anodo para o catodo (MINH, 1993).

Dentre os principais materiais usados na composição dos eletrólitos, destacam-se a zircônia estabilizada com ítria (YSZ), a céria dopada com gadolínio (CDG) e o galato de lântanio dopado com estrôncio e magnésio (LSGM). A YSZ é o material mais utilizado, devido a boa estabilidade química em relação aos demais constituintes da célula, como é mostrado na Fig. 2.8 (MINH, 1993).

Figura 2.8. Materiais mais usados na produção do eletrólito.

Materiais baseados no zircônio	Fórmula química representativa	Materiais baseados no cério	Fórmula química representativa	Materiais baseados no lantânio	Fórmula química representativa
YSZ	$(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x \sim 0,08 - 0,1$)	GDC	$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$	LSGM	$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_3$ ($x \sim 0,9 / y \sim 0,8$)
SSZ	$(\text{ZrO}_2)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($x \sim 0,8$)	SDC	$\text{Ce}_x\text{Sm}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \sim 0,8 / y \sim 1,9$)	LSGMC	$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y-z}\text{Co}_z\text{O}_3$ ($x \sim 0,8 / y \sim 0,8 / z \sim 0,085$)
CaSZ	$\text{Zr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{O}_{1,85}$	YDC	$\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \sim 0,8 / y \sim 1,96$)	LSGMF	$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y-z}\text{Fe}_z\text{O}_3$ ($x \sim 0,8 / y \sim 0,5 / z \sim 0,4$)
		CDC	$\text{Ce}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \sim 0,9 / y \sim 1,8$)	LSGMCF	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,32}\text{Mg}_{0,08}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$

Fonte: Adaptação de NASCIMENTO; MOHALLEM, 2009.

2.5.4. Materiais mais usados como interconectores

Os interconectores apresentam a função de transferir os elétrons entre as células unitárias, separar o comburente e combustível, assim como, dar estabilidade mecânica à célula a combustível. Os modelos de CaCOS planos, os interconectores são responsáveis tanto pelo do comburente, quanto do gás combustível, isolando um do outro. Eles estão sujeitos a condições severas no período de operação, por isso devem apresentar alta resistência à oxidação e redução em altas temperaturas, permanecer estável em contato com gases diferentes, possuir alta condutividade elétrica e elevada condutividade térmica, alta densidade (CHOUDHURY; CHANDRA; ARORA, 2013).

Os materiais mais utilizados são a cromita de ítrio (YCrO_3) e a cromita de lantânio (LaCrO_3). Os elementos dopantes da LaCrO_3 são o cobalto, níquel, magnésio, ferro, cobre, estrôncio, vanádio e cálcio, ela é um condutor do tipo p, apresenta um aumento na polarização quando a célula é aquecida da temperatura ambiente até 1400°C . Além de materiais cerâmicos, os metais e ligas metálicas são considerados boas opções como interconectores, pois são de baixo custo, apresentam boa resistência mecânica, alta condutividade elétrica e térmica, embora não sejam condutores iônicos, podem ser citadas as ligas que oxidam a temperaturas muito elevadas, tais como as que contém Cr e/ou Al, pois

há a formação de uma camada protetora de um óxido (CHOUDHURY; CHANDRA; ARORA, 2013).

2.7. Laminados cerâmicos

O método de termoprensagem é o mais utilizado para laminação das fitas cerâmicas. Ele consiste em colocar as camadas de fitas uma sobre as outras e posteriormente, colocá-las entre as placas de uma prensa, em que a temperatura do equipamento é um fator que deve ser levado em análise (REED, 1995). Após a laminação, as interfaces entre as camadas não devem mais ser perceptível a olho nu, pois em uma boa laminação, as partículas presentes nas superfícies das camadas em contato umas com as outras, interpenetram entre si na área de direto contato, fazendo com que a aspereza seja nivelada e o produto final seja uma estrutura homogênea (HELLEBRANT, 1996)

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os reagentes utilizados, a metodologia empregada na obtenção das fitas baseadas em NiO/CDG, as técnicas e equipamentos usados para a caracterização, bem como as condições operacionais em que as análises foram realizadas.

3.1. Materiais e métodos

Os reagentes utilizados na preparação das suspensões cerâmicas via colagem de fitas são descritos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Reagentes utilizados na preparação das suspensões cerâmicas.

Reagentes	Fabricante	Função
Óxido de Níquel (NiO)	Sigma-Aldrich	Pó Cerâmico
Cério dopado com Gadolínio (Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{1,95} - CDG)	Sigma- Aldrich	Pó Cerâmico
Darvan 811 A	Vanderbilt	Dispersante
Dolapix CA	Zschimmer & Schwarz	Dispersante
Triton X-114	Sigma- Aldrich	Dispersante
Antiespumante A	Sigma- Aldrich	Redução de bolhas
Emulsão Acrílica (Mowilith LDM 6138)	Clariant	Ligante
Dietanolamida de coco	Stepan	Surfactante
Água Destilada	-	Solvente
Álcool Isopropílico	Vetec	Plastificante

Fonte: Próprio autor.

Os componentes utilizados na formulação das suspensões, os percentuais de cada componente e as nomenclaturas das fitas cerâmicas são listados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2- Componentes, percentuais e composições utilizadas.

Componentes	Composição DA	Composição DO	Composição T
NiO	30	30	30
CDG	20	20	20
Darvan 811	1,5	-	-
Dolapix CA	-	3,5	-
Triton X-114	-	-	2,5
Antiespumante A	1,5	2	2,5
Mowilith LDM 6138	21	21	21,5
Dietanolamida de coco	0,5	0,5	0,5
Água Destilada	24	22	22
Álcool Isopropílico	1,5	1	1

Fonte: Próprio autor.

3.2. Obtenção das fitas cerâmicas a base de NiO/CDG

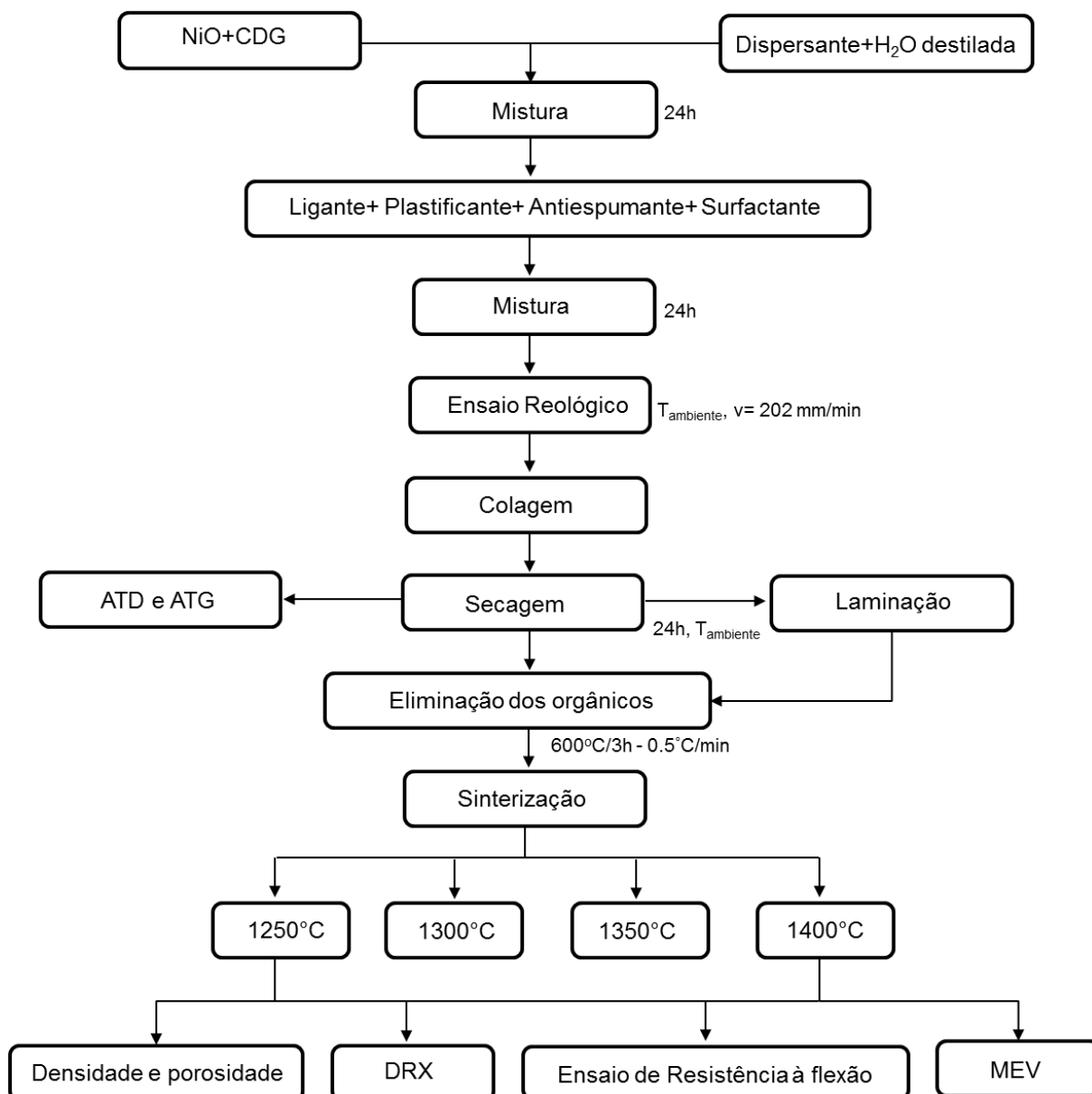
3.2.1- Preparo das suspensões

O procedimento consistiu basicamente na mistura física dos pós precursores (NiO e CDG) para melhor homogeneização dos mesmos. Inicialmente, pesou-se as respectivas massas referentes aos três primeiros componentes, a água, o dispersante e por último o pó (NiO e CDG). Todos os precursores foram adicionados na sequência descrita anteriormente. Em seguida, foram adicionados à mistura as bolas de alumina e posteriormente foi colocada a suspensão no moinho de bolas. A mistura cerâmica permaneceu no moinho, sob agitação constante durante 24 horas. Por fim, adicionou-se os demais orgânicos (ligante, plastificante, surfactante e antiespumante) e após colocou-se a suspensão no moinho e deixou-se por mais 24 horas, sob agitação constante.

Logo após o processo de mistura é feita a deposição da fita no equipamento de colagem. A fita foi seca a temperatura ambiente, por 24 horas. O equipamento utilizado na obtenção das fitas foi o Table Top Tape Casting Machine TTC-1200 (*Tape Casting Warehouse, Inc.*), a velocidade de arraste utilizada foi de 202 mm/min a temperatura ambiente. O *doctor blade* foi ajustado em 1,75 mm em relação ao substrato carreador. A secagem foi realizada em temperatura ambiente por 24 horas. Tanto as fitas quanto as cerâmicas

laminadas foram sinterizadas e caracterizadas através das técnicas descritas no fluxograma abaixo. Na Figura 3.1 são ilustradas as etapas de obtenção da suspensão e da colagem da fita cerâmica à base de NiO/CDG.

Figura 3.1- Fluxograma das etapas de preparação das fitas cerâmicas a base NiO/CDG obtidas via colagem de fitas.



Fonte: Próprio autor.

3.2.2- Tratamento térmico

A eliminação dos constituintes orgânicos presentes nas amostras a verde foi feita em um forno usando uma taxa de aquecimento de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir 600°C com patamar de 3 horas, em ambiente oxidante estático. Em seguida, a sinterização foi realizada utilizando taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ nas temperaturas de 1250°C , 1300°C e 1400°C com patamar de 3 horas, em ambiente oxidante estático.

3.2.3- Processo de Laminação

Para o processo de laminação, as amostras foram cortadas em sentidos distintos (longitudinal e perpendicular) em relação à direção da laminação, nas dimensões de (20 mm x 30 mm). Logo após essas amostras foram empilhadas em 5 camadas e prensadas a quente sob pressão de 10 MPa por 5 min a 60°C .

3.3- Caracterização das suspensões cerâmicas

3.3.1- Ensaio Reológico

As suspensões cerâmicas foram caracterizadas por medidas de viscosidade realizadas em reômetro Haake-Mars da Thermo. Para a composição DA (dispersante Darvan 811 A) foi utilizado um sensor do tipo cone-placa modelo C60/2Ti e copo PP20, já para as composições DO e T foram usados um sensor do tipo placa-placa modelo C20/2Ti e copo PP20, todos acoplados a um controlador térmico modelo DC50. A viscosidade da suspensão foi medida em função da taxa de cisalhamento utilizando um intervalo de taxa de cisalhamento de 0 a 1000 s^{-1} , a temperatura ambiente.

3.4- Caracterização das fitas e das cerâmicas laminadas

3.4.1- Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/ ATG)

As curvas diferencial e termogravimétrica das fitas a verde das amostras de composições DA, DO e T foram obtidas no Laboratório de Propriedades Físicas dos Materiais Cerâmicos (LaPFI-MC-UFRN) usando uma termobalança modelo DTG-60H da Shimadzu. A análise foi realizada na faixa de temperatura de 20°C a 650°C sob atmosfera de argônio, usando razão de aquecimento de 5°C/min e vazão de 50 mL/min. A massa das amostras pesadas em cadinho de alumina foi de aproximadamente 15 mg.

3.4.2. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das fitas e das cerâmicas laminadas foram obtidos no Laboratório de Materiais Magnéticos (LMNS-UFRN). As análises foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex II, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ monocromática obtida em 30 kV, com corrente de filamento de 15 mA, de comprimento de onda de $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, variação angular 2θ na faixa de 20° a 80° e velocidade de varredura 2°C/min e passo de 0,01°.

As fases cristalinas foram identificadas usando o banco de dados do Centro Internacional para Dados de Difração (ICDD). A quantificação das fases foi obtida através do refinamento pelo método Rietveld.

3.4.3- Densidade e Porosidade Aparentes

A densidade e porosidade das fitas e cerâmicas laminadas foram determinadas a partir das dimensões e da massa das amostras. O valor da densidade representa uma média das medições das amostras. O método utilizado foi de acordo com o princípio de Arquimedes (ATSM B962 – 08). Esta técnica consiste na medição da massa dos corpos de prova secos (M_s), massa dos corpos de provas úmidos em água destilada por 24 horas (M_u), e da massa dos corpos imersos em água destilada (M_i), para utilizá-los nas equações (1) e (2).

$$D = \frac{M_s}{M_u \cdot M_i} \times \rho_{\text{água}} \quad (1)$$

$$P = \frac{M_u \cdot M_s}{M_u \cdot M_i} \times 100 \quad (2)$$

3.4.4- Ensaio de Resistência à flexão

O equipamento utilizado para o ensaio de resistência à flexão foi o ZWICK/ROELL, modelo BZ 2.5/TS1T, do (LaPFiMC-UFRN). Foi utilizada uma célula de carga com capacidade de 2,5kN, apresentando um desvio da linearidade máximo de 1% do valor da carga, para cargas de 2,5N e inferiores a 10N e de 0,25% para cargas a partir de 10N, de acordo com o especificado pelo fabricante.

3.4.5- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das fitas e cerâmicas laminadas foi obtida em microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi, modelo Tabletop Microscope TM-3000, situado no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFRN. Antes das análises as amostras foram aderidas à porta amostra por meio de uma fita de carbono fina.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização reológica das suspensões cerâmicas

A partir da análise do comportamento reológico das suspensões de composição DA, DO e T, foram obtidas as curvas características da relação entre a viscosidade e a taxa de cisalhamento.

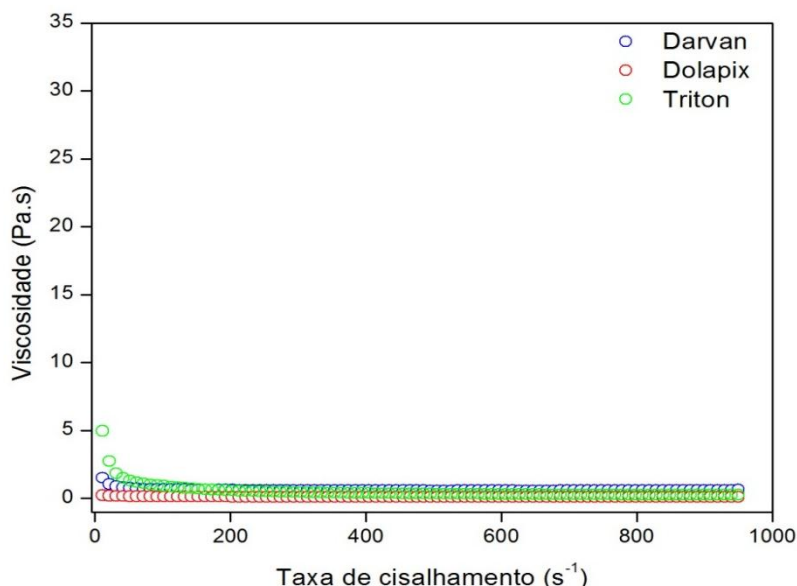
Pode-se observar nas curvas uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, sem a presença de uma histerese, caracterizando, desta maneira, um comportamento pseudoplástico da suspensão, como mostrado na Figura 4.1. Isto está de acordo com os resultados obtidos por TAROCO, 2008, para a reologia de barbotinas cerâmicas utilizadas na fabricação de PaCOS.

Os valores de viscosidade obtidos para as barbotinas foram de 2095 cP para a composição DO, 2392 cP para a composição DA e 3459 cP para a composição T, o que se encontra dentro do intervalo previsto, que é na faixa de 2000 – 4000 Cp, conforme observado por DIAS e SOUZA, 2008.

O comportamento pseudoplástico é característico das suspensões cerâmicas utilizadas na colagem de fitas, uma vez que a baixas taxas de cisalhamento, as forças coulombianas atrativas entre as partículas são predominantes em relação às forças hidrodinâmicas. Para maiores taxas de cisalhamento, a força coulombiana atrativa que o fluxo exerce irá tornar-se maior e, conseqüentemente, eles serão desfeitos e a água, que se encontra dentro dos flocos passa a ser lentamente liberada, melhorando, assim, o fluxo das partículas, ocasionando, desta maneira, uma diminuição da viscosidade da suspensão. O aumento da viscosidade não é desejado, já que causa desvantagens no processamento cerâmico, pois dificulta a conformação da fita, prejudicando o arraste da suspensão através da lâmina do *Doctor Blade* (REED, 1995). Os parâmetros reológicos influenciam diretamente as características finais da peça cerâmica, tais como a homogeneidade estrutural o surgimento de trincas durante o processo de secagem e densidade a verde (HOTZA, 1997). O comportamento reológico é caracterizado de acordo com a composição da suspensão cerâmica (pó cerâmico, solvente e aditivos orgânicos) (TAROCO *et. al.*, 2008). O dispersante é responsável por fazer com que as

moléculas do ligante permaneçam em solução, diminuindo, desta maneira, o volume livre de solvente no sistema, o que ocasiona um aumento da viscosidade da suspensão.

Figura 4.1. Curva de viscosidade versus Taxa de Cisalhamento das suspensões cerâmicas DA, DO e T.



Fonte: Próprio autor.

Foi observado o comportamento pseudoplástico nas três suspensões analisadas, característico de suspensão utilizadas em colagem de fitas. Foi possível observar que a suspensão de composição T apresenta maior valor de viscosidade inicial, seguida da suspensão de composição DA e DO.

4.2.Caracterização das fitas a verde

Após a etapa de deposição da barbotina e secagem da mesma, o produto obtido foi um filme flexível, facilmente desprendido do substrato polimérico, podendo ser manuseado e cortado sem grandes dificuldades, conforme mostrado na Figura 4. 2.. A barbotina preparada foi capaz de produzir fitas com dimensões de comprimento e largura de (160x120) mm, conforme pode ser observado na Figura 4.2. Os valores de comprimento, largura e espessura podem variar de acordo com os parâmetros de ajuste dos micrômetros. A primeira fita produzida de composição DA apresentava espessura de 0,35mm e

após o processo de secagem durante 24 horas, em temperatura ambiente, observou-se a presença de pequenas fissuras e muitos poros ao longo do comprimento, como pode-se observar na Figura 4.2. Então, houve uma diminuição da espessura da fita para 0,20mm, na lâmina niveladora do *Doctor Blade*, o que melhorou substancialmente a aparência a fita a olho nu, além de não haver trincas, nem poros, ela se mostrou bastante flexível, como está apresentado, como pode ser observado na Figura 4.3.

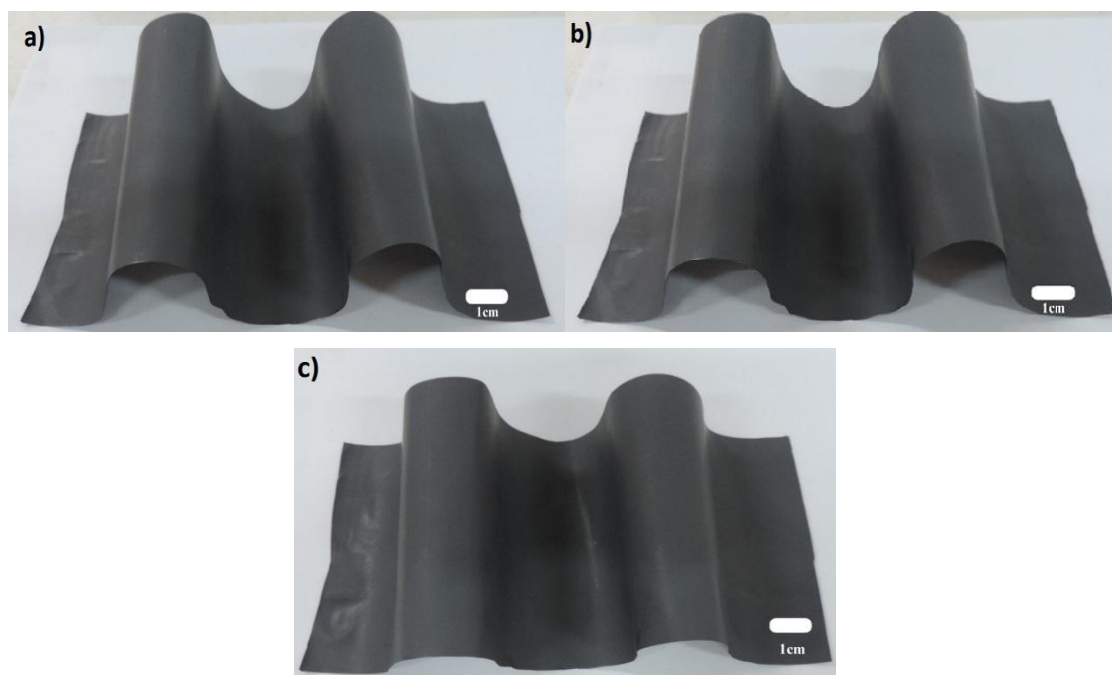
Figura 4.2. Imagens das fitas cerâmicas com presença de defeitos.



Fonte: Próprio autor.

Após a retirada da fita da mesa do equipamento de colagem de fitas, elas podem ser guardadas em um ambiente livre de umidade e em temperatura ambiente, sem que as propriedades físicas e mecânicas da mesma sejam afetadas (HOTZA,1997). As composições DA, DO e T apresentaram aparência semelhante, como pode ser observado na Figura 4.3 a), b) e c), embora apresentem diferentes valores de viscosidade. Esta semelhança pode se dar devido ao comportamento pseudoplástico apresentado.

Figura 4.3. Imagens das fitas cerâmicas a verde, de composição DA (a); DO (b) e T (c).



Fonte: Próprio autor.

4.2.1. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/ATG)

Foi realizada uma análise térmica diferencial e termogravimétrica das fitas a verde, com o objetivo de definir a temperatura ideal para a retirada dos orgânicos, uma vez que é necessário conhecer em qual faixa de temperatura adequada para o tratamento térmico deve ocorrer.

As três curvas de TGA para as composições DA, DO e T, respectivamente, possuem perfis semelhantes, como pode ser observado nas Figuras 4.4, 4.5, 4.6. É possível observar dois eventos consideráveis de perda de massa (transição de fase ou transformação química), os quais podem estar relacionados à degradação dos constituintes orgânicos, uma vez que o percentual de aditivos utilizados na composição da suspensão foi de aproximadamente 50% wt da massa total, sendo o ligante o constituinte em maior quantidade, o qual é responsável pelo maior percentual de saída dos voláteis, que, a depender da faixa de temperatura utilizada, podem ser liberados gases, como o CO₂ (LUCAS, 1993; ANTÔNIO, 2007).

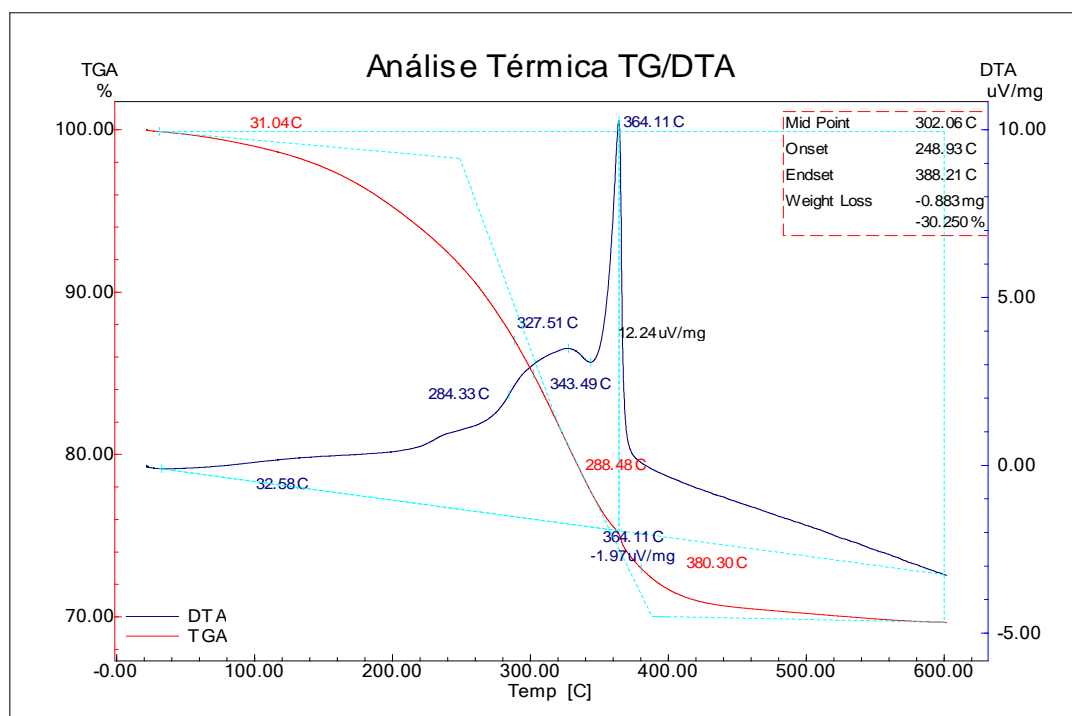
O primeiro evento, entre 33°C e 280°C, pode estar relacionado à desidratação da água residual e degradação dos constituintes orgânicos, presentes nos aditivos utilizados. Para as composições DO e T verificou-se que até aproximadamente 390°C toda a matéria orgânica residual foi eliminada quase completamente, isto não ocorre com a composição DA, pois até 600°C não é possível verificar a completa estabilização da massa da fita, este fato pode estar atribuído a composição utilizada na obtenção da fita cerâmica, o mesmo foi obtido por Caisso, 2014.

A inclinação lenta no início pode representar um estágio onde a água está deixando a estrutura e, também, o início da oxidação do carbono, presente nos aditivos orgânicos. Um intenso pico, na região de 360°C, de DTA exotérmico pode ser observado para as três composições, típico de uma transformação química, ou de uma transição de fase. Já o segundo, pode ser atribuído à decomposição da matéria orgânica residual, também observado por Caisso *et. al.*, 2014.

A partir da curva ATD, para a composição DO é possível observar um evento exotérmico que corresponde à decomposição do material orgânico presente (principalmente, ligante e plastificante).

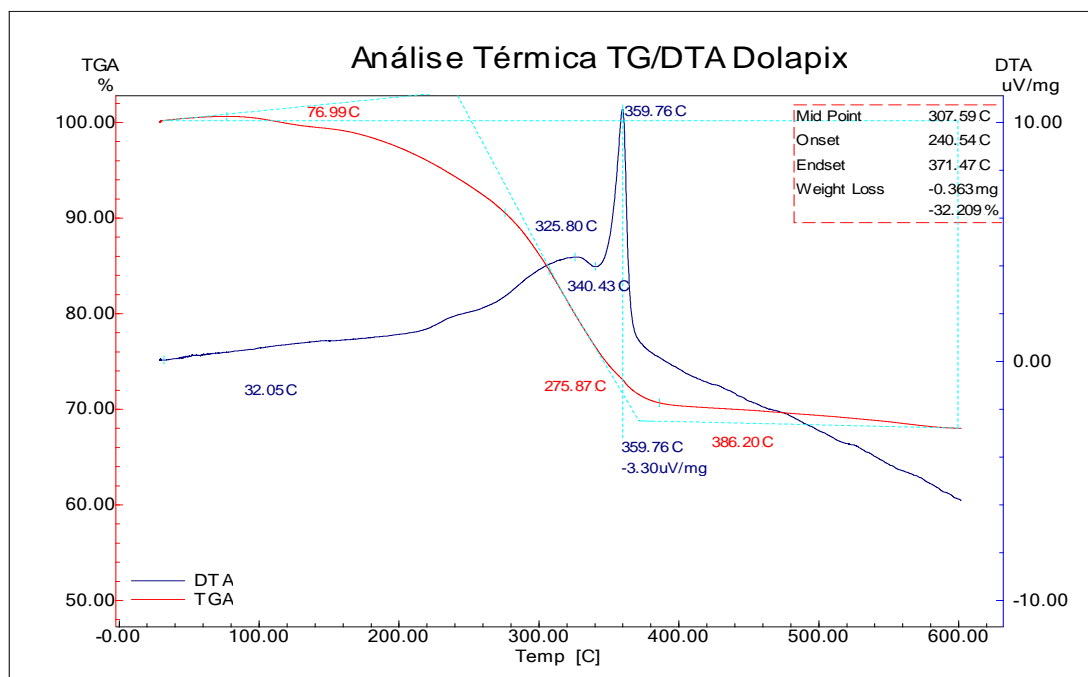
Analisando a curva de ATG, verifica-se uma perda de massa total de aproximadamente 32%, o que possibilita estabelecer a temperatura ideal do processo de calcinação, como pode ser observado na Tabela 4.1. Observou-se, ainda, que o processo de perda de massa ocorreu na faixa 400°C, o que é característico da eliminação dos orgânicos da amostra analisada, levando a conclusão de que a temperatura de 600°C seria adequada para a etapa de eliminação dos orgânicos, para que a etapa de sinterização seja posteriormente realizada, sem que defeitos sejam gerados e haja quebra dos corpos de prova.

Figura 4.4. Curva termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) da fita a verde de NiO/CDG, das composições DA.



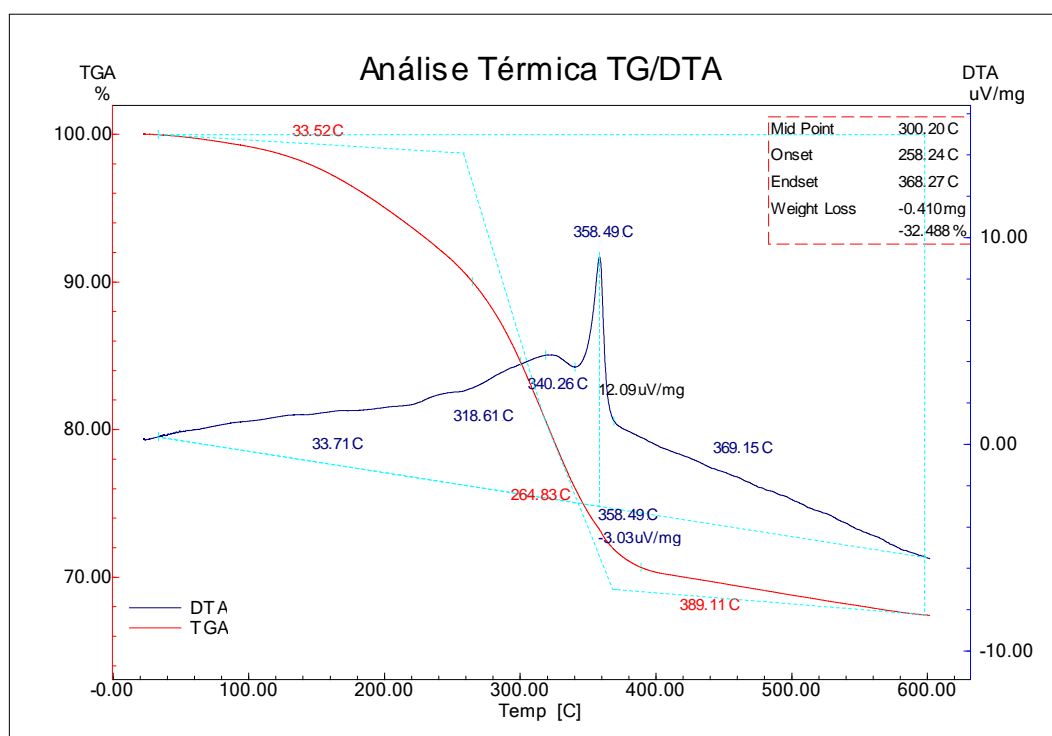
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.5. Curva termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) da fita a verde de NiO/CDG, das composições DO.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.6. Curva termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) da fita a verde de NiO/CDG, das composições T.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.1. Dados percentuais da decomposição térmica das fitas cerâmicas à verde.

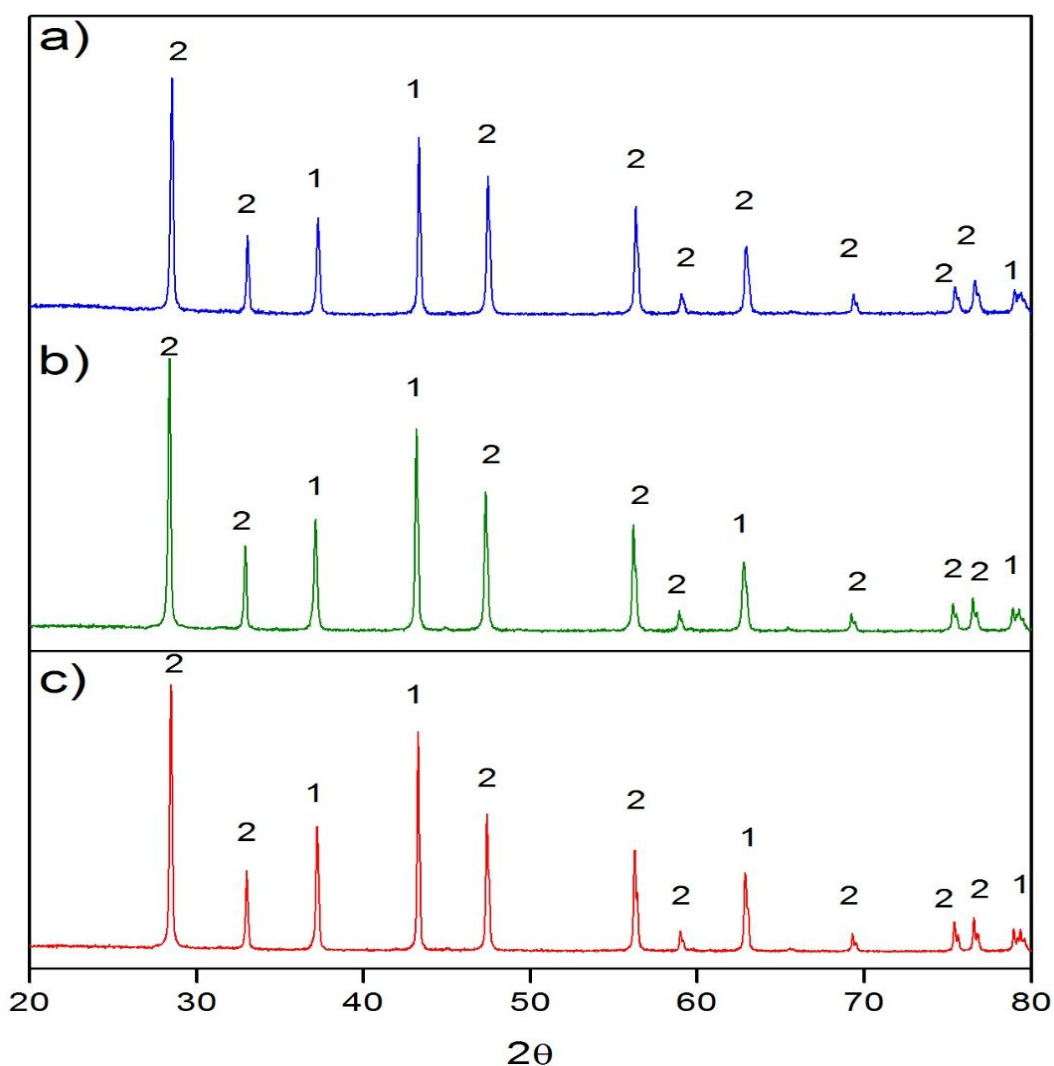
Composição	Perda de massa (%)
DA	30,25
DO	32,10
T	32,49

Fonte: Próprio autor.

4.3. Difração de Raios X

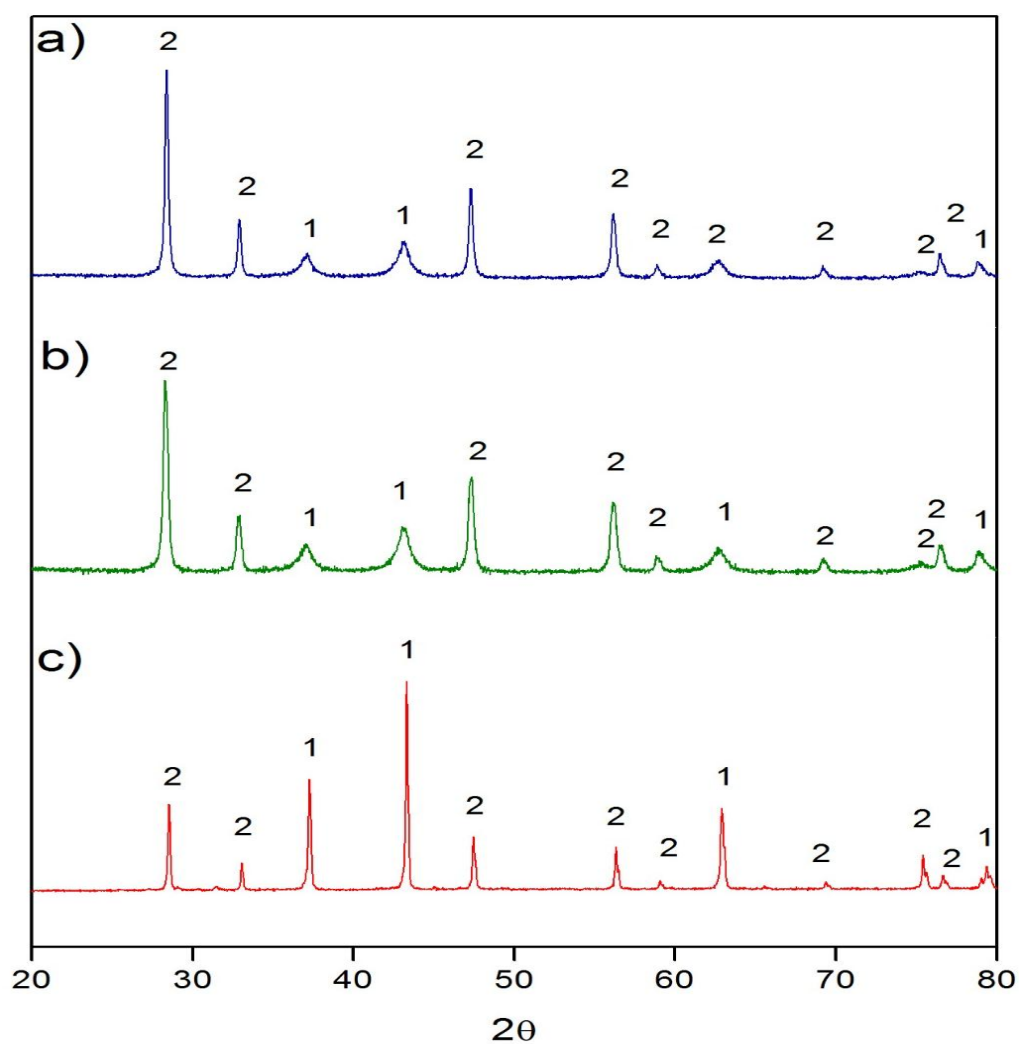
As figuras 4.7, 4.8 e 4.9 apresentam os difratogramas de raios X das fitas cerâmicas de três diferentes composições: DA, DO e T, sinterizadas a 1250 °C, 1300 °C e 1400 °C, que evidenciaram a presença das estruturas cristalinas cúbica e monoclinica. Para a identificação foram utilizadas como referências as cartas padrões ICSD 76670 (1) para a fase óxido de níquel, ICSD 28795 para a fase óxido cério dopado com gadolínio (2).

Figura 4.7. Difratogramas das amostras de NiO/CDG, de composição DA sinterizadas a três diferentes temperaturas, a) 1250°C; b) 1300 °C e c)1400 °C.



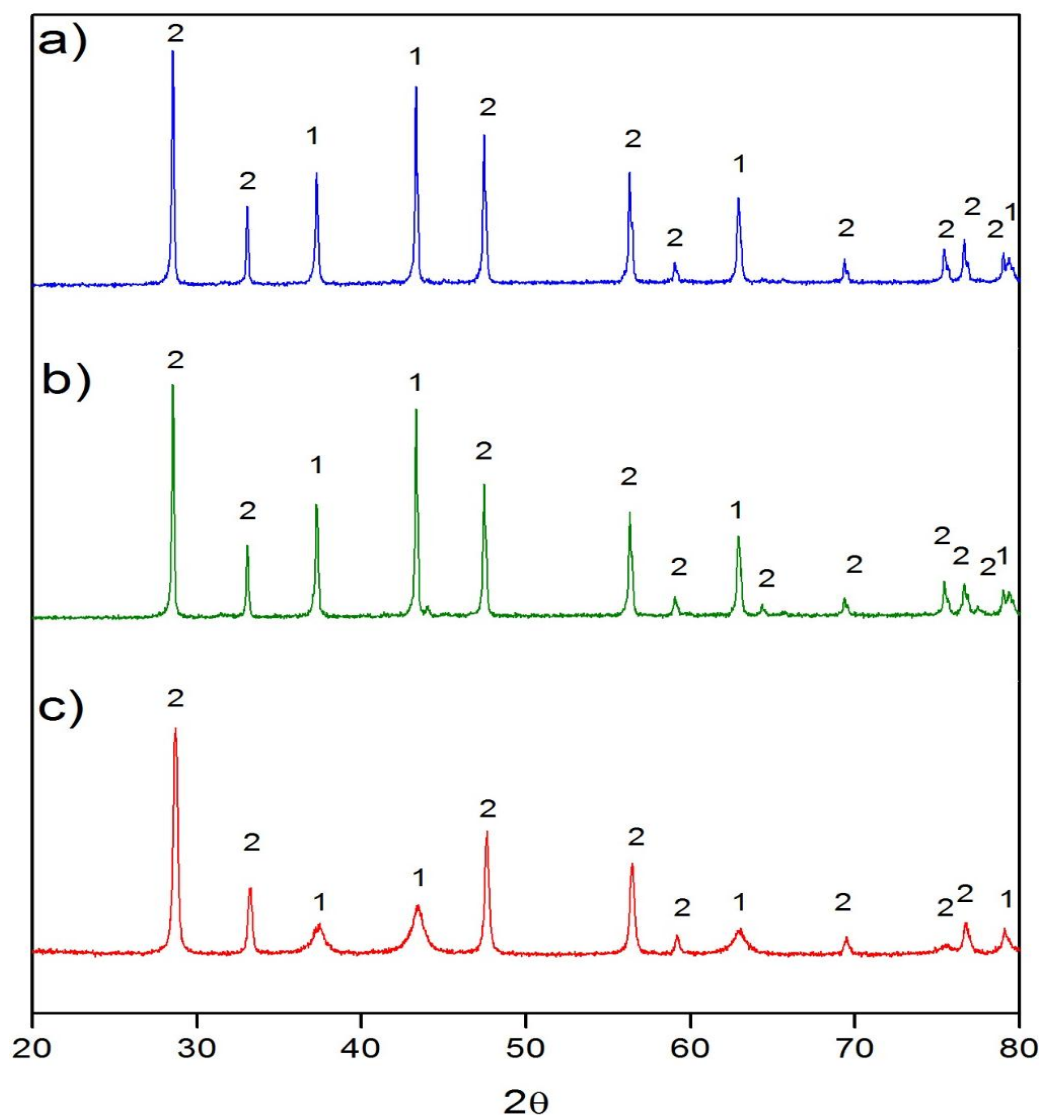
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.8. Difratomogramas das amostras de NiO/CDG, de composição DO sinterizadas a três diferentes temperaturas, 1250°C, 1300 °C e 1400 °C.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.9. Difratogramas das amostras de NiO/CDG, de composição T sinterizadas a três diferentes temperaturas, 1250°C, 1300 °C e 1400 °C.



Fonte: Próprio autor.

A partir dos difratogramas apresentados nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9, pode ser observado que as fases óxido de níquel (monoclínico) e cério dopado com gadolínio (cúbico) estiveram presentes nas três composições, para todas as temperaturas de sinterização, conforme Gil *et. al.*, 2009.

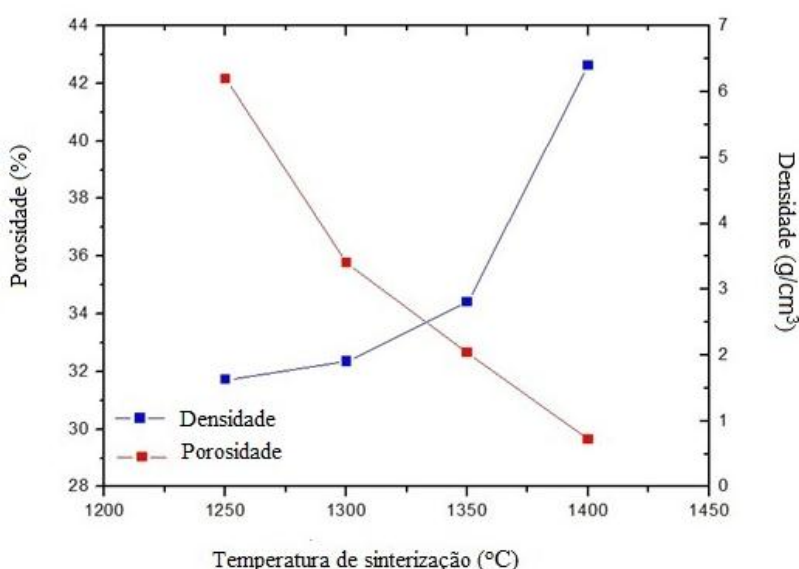
4.4.Caracterização Física e Mecânica

4.4.1. Densidade e Porosidade

Os resultados de densidades e porosidades aparentes em função do aumento da temperatura de sinterização para as composições DA, DO e T são apresentados nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12.

A partir da análise dos resultados de densidade aparente das amostras de composições DA, DO e T é possível observar que as fitas que passaram pelo processo de laminação apresentam acréscimo em sua densidade, quando comparadas às fitas de única camada. Esta diferença pode ser atribuída ao processo de laminação, visto que o mesmo é realizado com a associação de pressão e temperatura, o que pode favorecer uma melhor densificação. Outro fator que pode ter favorecido a densificação dos laminados cerâmicos é a temperatura de sinterização, uma vez que com o aumento desta houve um aumento na densificação.

Figura 4.10. Densidade e porosidade aparentes da composição DA sinterizada a três diferentes temperaturas, 1250°C, 1300 °C e 1400 °C.

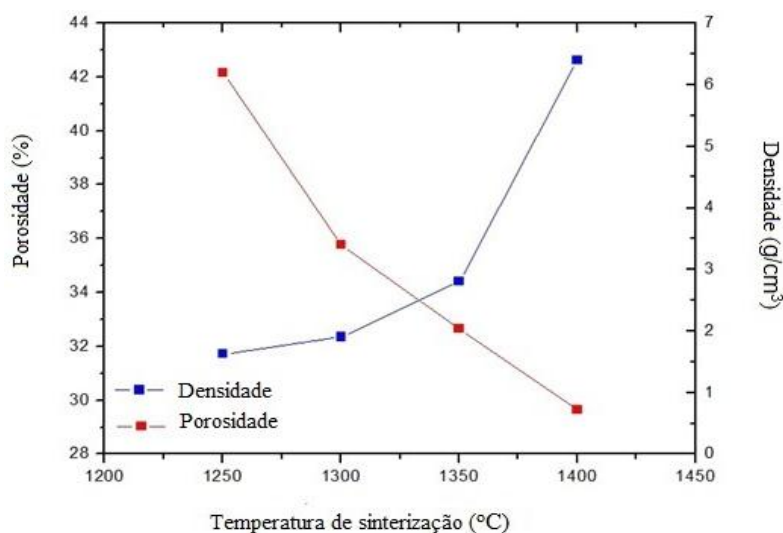


Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar que os valores de densidade crescem com o aumento da temperatura de sinterização, enquanto os valores de porosidade decaem, nas mesmas condições, para as três composições. Esses valores estão de acordo

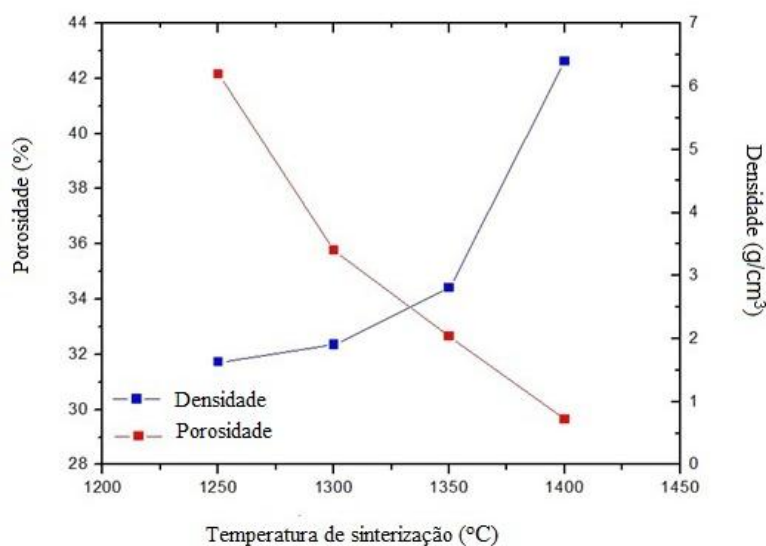
com valores de densidade e porosidade de materiais empregados em anodos de CaCOS, conforme estudado por Souza, 2013.

Figura 4.11. Densidade e porosidade aparentes da composição DO sinterizada a três diferentes temperaturas, 1250°C, 1300 °C e 1400 °C.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.12. Densidade e porosidade aparentes da composição T sinterizada a três diferentes temperaturas, 1250°C, 1300 °C e 1400 °C.



Fonte: Próprio autor.

Valores de porosidade superiores a 35% se caracterizam como bom requisito para garantir o eficiente fluxo de gás hidrogênio na célula a combustível, segundo Almeida, 2014, porosidades entre 30 e 50% são ideais para o processo de difusão do hidrogênio e eliminação de água. Já valores maiores que 50%

podem comprometer a estrutura mecânica da célula, uma vez que quanto maior a porosidade presente no material, menor a resistência mecânica por ele apresentada.

Os valores de densidade e porosidade aparentes semelhantes para as três composições estudadas pode ser explicado pelo fato das suspensões cerâmicas dos mesmos apresentarem comportamento reológico semelhante, uma vez que suspensões cerâmicas homogêneas ou bem defloculadas originam fitas com maiores valores de densidade a verde e menor porosidade, o que pode contribuir para uma melhor densificação do produto final (CHARTIER, 1993).

4.4.2. Resistência Mecânica à Flexão

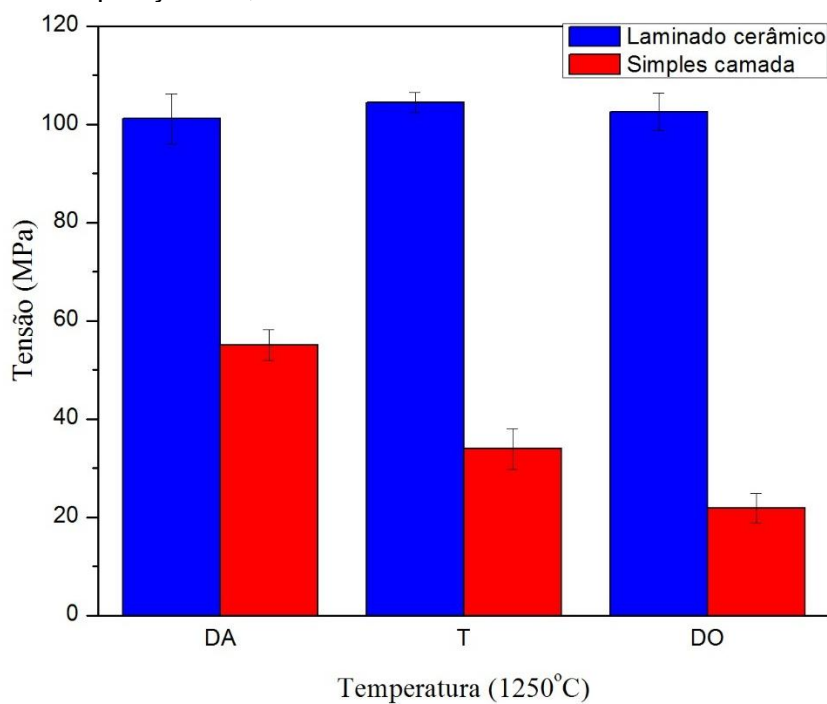
As amostras de composição DA das fitas com simples camada e laminados cerâmicos sinterizados a temperatura de 1250 °C, 1300 °C e 1400°C foram submetidas ao ensaio de resistência mecânica à flexão, pelo método de flexão em três pontos, como pode ser observado nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15.

A partir da análise dos resultados de resistência mecânica à flexão apresentados nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15., pode-se observar que os melhores resultados são os de temperatura de sinterização de 1400 °C, o que pode ser explicado pelo fato da temperatura ter se apresentado como melhor para a densificação e adesão dos laminados cerâmicos, ainda à verde.

As fitas cerâmicas com simples camada das três composições apresentaram comportamento de resistência mecânica à flexão semelhantes, para as temperaturas de 1250°C e 1300 °C a composição DA apresentou uma diferença significativa em relação à DO e T, como pode ser observado na Figura 4.13, já em 1400 °C, a composição T apresentou melhores resultados que em relação à DA e DO, como pode ser observado na Figura 4.15.

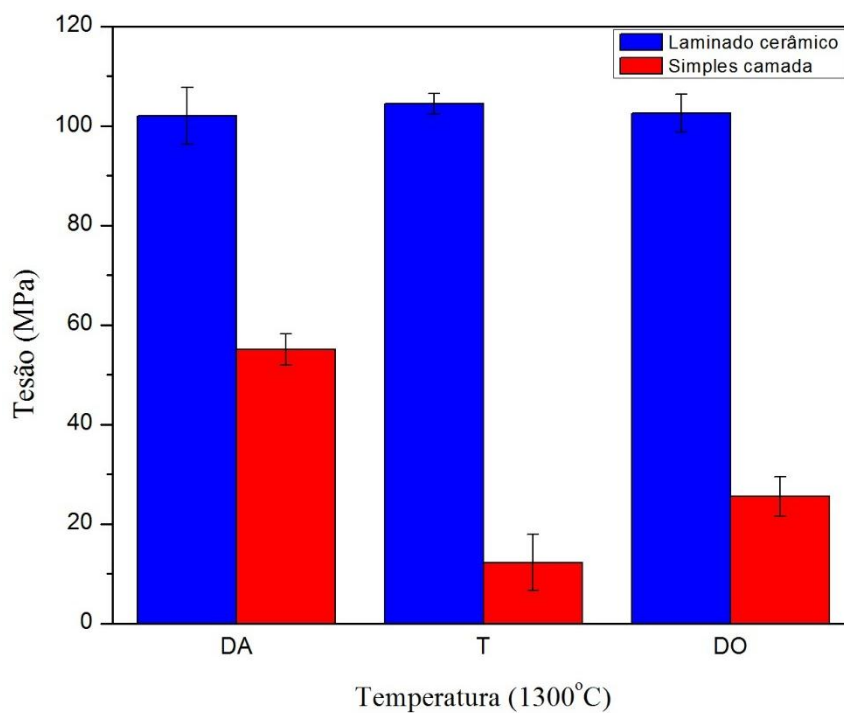
Os laminados cerâmicos das três composições apresentaram comportamento de resistência mecânica à flexão semelhantes, embora a composição T apresente valores levemente superior, o que pode ser explicado pelo teor de ligante presente nesta composição. A presença de um maior teor de ligante faz com que ocorra um melhor empacotamento atômico e consequentemente uma densificação mais homogênea do corpo a verde, fazendo com que uma a suspensão apresente uma fluidez maior, permitindo, assim, que as partículas se acomodem melhor, proporcionando uma melhor aderência entre as camadas na interface que compõe o laminado (REIS, 2016).

Figura 4.13. Resistência mecânica à flexão das fitas com simples camada e laminados cerâmicos de composição DA, T e DO sinterizados a 1250°C.



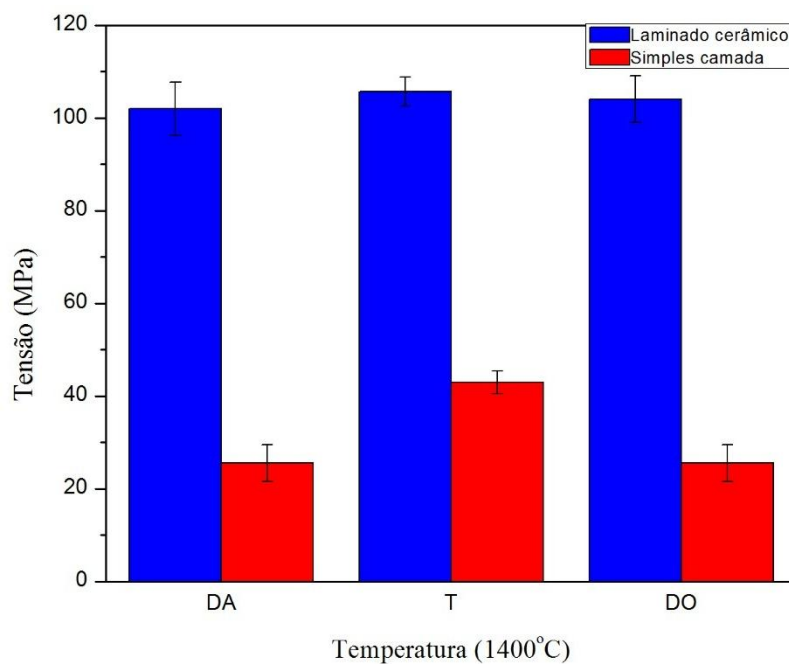
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.14. Resistência mecânica à flexão das fitas com simples camada e laminados cerâmicos de composição DA, T e DO sinterizados a 1300°C.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.15. Resistência mecânica à flexão das fitas com simples camada e laminados cerâmicos de composição DA, T e DO sinterizados a 1400°C.



Fonte: Próprio autor.

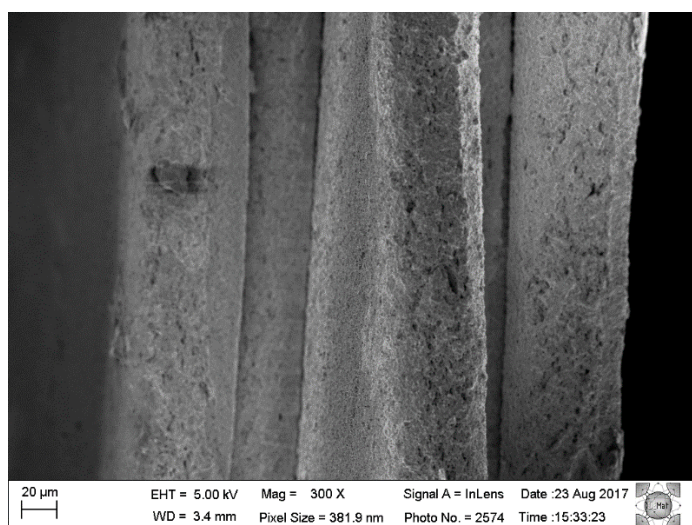
Pode-se concluir que a escolha da amostra de acordo com os resultados de resistência mecânica obtidos varia de acordo com a temperatura de sinterização e a quantidade de camadas apresentada. Se necessário fitas com simples camada, a composição DA se destaca em temperatura de sinterização de 1250°C e 1300 °C, enquanto que para laminados cerâmicos, destaca-se a composição T, principalmente a temperatura de sinterização de 1400 °C.

4.5.Caracterização Microestrutural

4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

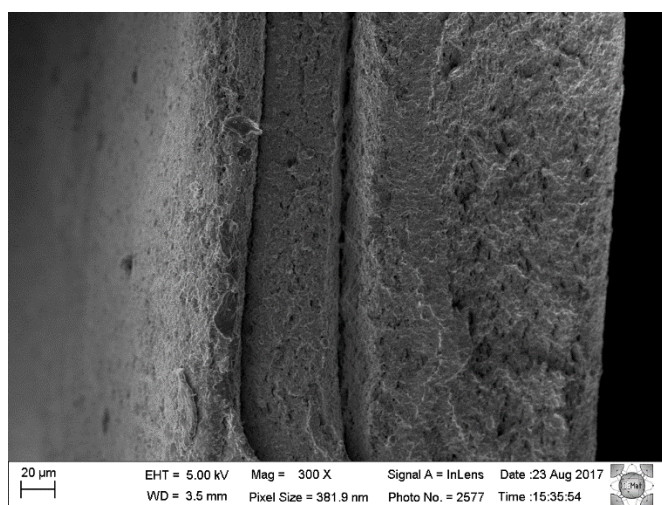
Nas Figuras 4.16 a), b) e c) são apresentadas as amostras laminadas após sinterização e ensaio de resistência à flexão, destacando a laminação presente entre as interfaces das camadas das fitas prensadas as três diferentes temperaturas.

Figura 4.16 a). Estrutura dos laminados obtidos da fita de Composição DA sinterizada a 1400°C após o ensaio de resistência mecânica.



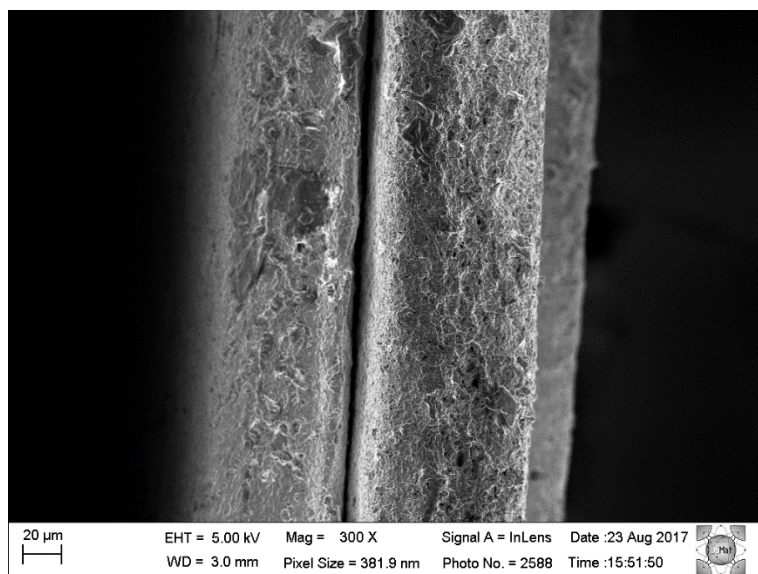
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.16 b). Estrutura dos laminados obtidos da fita de Composição DO sinterizada a 1400°C após o ensaio de resistência mecânica.



Fonte: Próprio autor

Figura 4.16 c). Estrutura dos laminados obtidos da fita de Composição T sinterizada a 1400 °C após o ensaio de resistência mecânica.

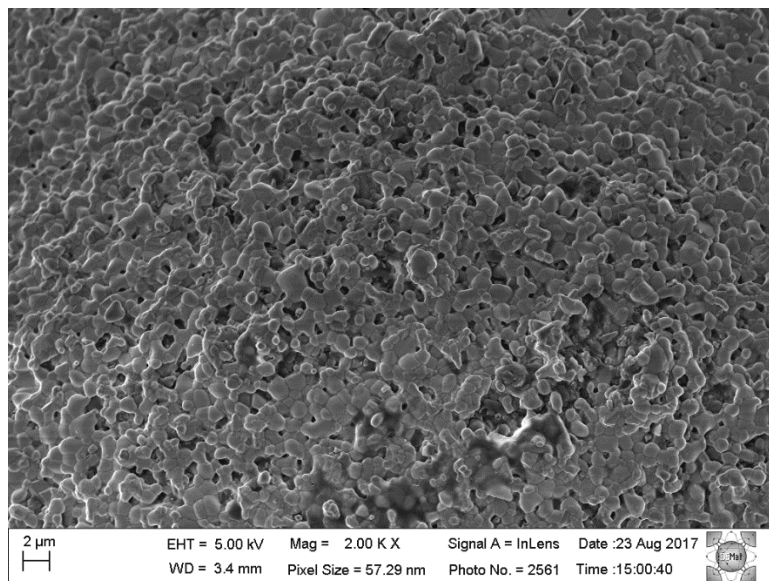


Fonte: Próprio autor

Como pode-se observar nas Figuras 4.16 a), b) e c), após a etapa de sinterização e o ensaio de resistência à flexão, que há uma delaminação presente entre as interfaces de algumas das lâminas, o que pode ser atribuído às tensões residuais nas interfaces das camadas, geradas após a etapa de laminação, o que poderia induzir esse efeito durante a etapa de calcinação e intensificar durante a sinterização. Segundo ROOSEN, 2000, a qualidade da peça final é determinada pela qualidade da interface e estabilidade durante o tratamento térmico, o que é, também, determinado pelo processo de laminação.

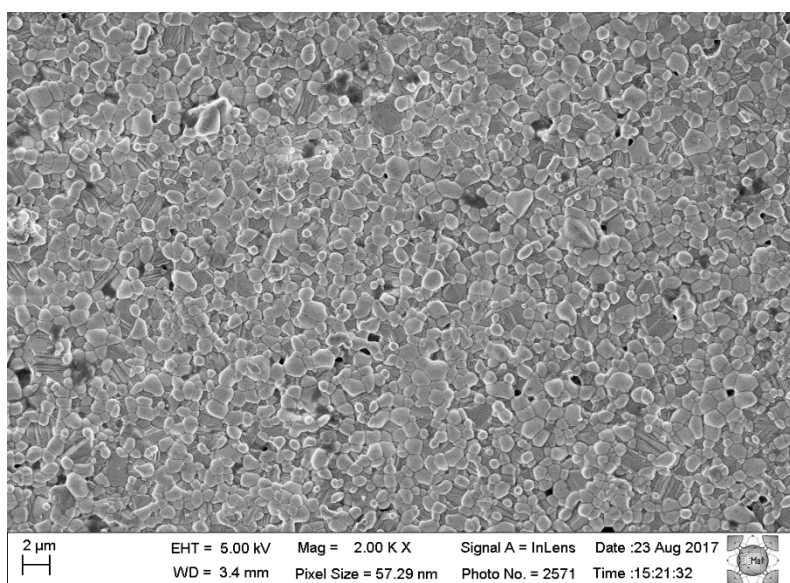
A partir das imagens das estruturas das fitas cerâmicas após sinterização a 1400°C podem ser observadas nas figuras 4.17 a), b) e c), pode-se observar que houve uma distribuição homogênea dos poros presentes na microestrutura, assim como ocorreu uma boa mistura dos pós cerâmicos, já que se apresentam uniformemente distribuídos, consequência do processo de moagem.

Figura 4.17 a) Estrutura da superfície composição DA.



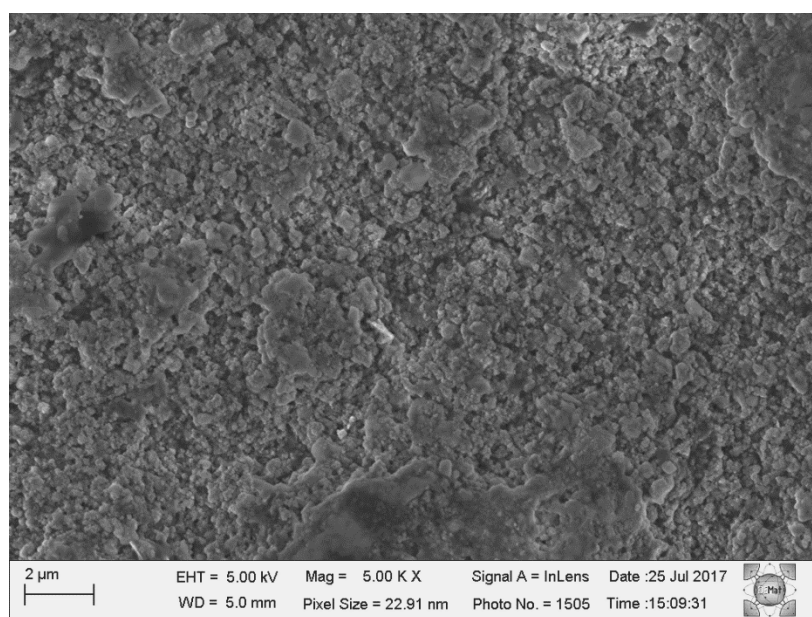
Fonte: Próprio autor

Figura 4.17 b) Estrutura da superfície composição DO.



Fonte: Próprio autor

Figura 4.17 c) Estrutura da superfície composição T.



Fonte: Próprio autor

5. CONCLUSÕES

A partir dos objetivos propostos inicialmente neste trabalho, é possível concluir que:

- As composições formuladas e os parâmetros utilizados permitiram a obtenção de suspensões de NiO/CDG em meio aquoso, com boa homogeneidade e comportamento reológico adequado;
- Para as composições DA, DO e T foram produzidas suspensões com diferentes teores de aditivos orgânicos, pois as proporções foram ajustadas conforme a capacidade de dispersão do dispersante utilizado.
- A composição T apresentou maior valor de viscosidade, pois havia maior teor de ligante.
- As condições de temperatura utilizadas para o tratamento térmico se mostraram ideais para as três composições.
- As condições de laminação se mostraram satisfatória para as três composições.
- Os ensaios de densidade e porosidade aparentes mostraram melhores resultados a maiores temperaturas de sinterização, com valores adequados para aplicação em anodos de CaCO₃.
- Os valores de resistência mecânica se mostraram satisfatórios, com melhores resultados para laminados de composição T a 1400°C.
- As imagens de MEV mostraram a presença de alguns uma boa laminação das amostras, principalmente para a composição T.

REFERÊNCIAS

- AIFANTIS, E. C.; HACKNEY, S. A.; MILLIGAN, W. W., Experimental and theoretical investigations of nanostructured materials and composites. Final Contract Report, Michigan Technological University, 1995.
- AKBARI-FAKHRABADI, A.; MANGALARAJA, R. V.; SANHUEZA, F. A.; AVILA, R. E.; ANANTHAKUMAR, S.; CHAN, S. H. Nanostructured Gd-CeO₂ electrolyte for solid oxide fuel cell by aqueous tape casting, *J. Power Sources*, v. 218, p. 307-312, 2012.
- ALMEIDA, R. M. Otimização de anodos para célula a combustível de óxido sólido fabricados por colagem de fitas. Dissertação de mestrado, DQ/ UFMG, Março de 2014.
- ARAÚJO, Micheline dos Reis. Estudo de fitas nanocerâmicas de zircônia obtidas por tape casting. 2016. 120f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.
- ARGÜELLO, V. M.; Solid oxide fuel cells processed by aqueous tape casting and constrained calendaring. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2013, 97p.
- ASTM C373-88, Standard Test Method for water absorption, bulk density, apparent porosity and apparent specific gravity of fired whiteware products. P. 115-116, 1988.
- BAQUERO, T.; ESCOBAR, J.; FRADE, J.; HOTZA, D. Aqueous tape casting of micro and nano YSZ for SOFC electrolytes, *Ceram. Int.*, v. 39, p. 8279-8285, 2013.
- BITTERLICH, B.; LUTZ, C.; ROOSEN, A. Rheological characterization of water-based slurries for the tape casting process, *Ceram. Int.*, v. 28, p. 675–683, 2002.
- CAISSO, M.; LEBRETON, F.; HORLAIT, D.; PICART, S.; MARTIN, PHILIPPE. Nanostructured gadolinium- doped ceria microsphere synthesis from ion exchange resin: Multi- scale in situ studies of solid solution formation, *Int. J. of Solid State Chemistry*, v. 218, p. 155-163, 2014.
- CHO, J. Y.; HYUN, S. H. Fabrication and characterization of γ -Al₂O₃ materials using an aqueous tape-casting process. *J Am Ceram Soc.*, v. 84, p. 937–940, 2001.

CHOU, Y. T.; KO, Y. T.; MAN, Y. F. Fluid Flow Model for Ceramic Tape Casting, J. Am. Ceram. Soc., v. 70, n° 10, p. 280-282, 1987.

CHOUDHURY, A., CHANDRA, H., ARORA, A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation – A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 20, pp. 430-442, 2013.

DIAS, T., SOUZA, D.P.F. *Placas cerâmicas obtidas por colagem de fita*, Revista Matéria, v. 13, pp.448-461, 2008.

DING, C.; LIN, H.; SATO, K.; TSUTAI, Y.; OHTAKI, H.; IGUCHI, M. WADA, C.; HASHIDA, T. Preparation of doped ceria electrolyte films for SOFCs by spray coating method, J. Dispersion Sci. Technol., v. 30, p. 240-244, 2009.

DOREAU, F.; TARÍ, G.; PAGNOUX, C.; CHARTIER, T.; FERREIRA, M. F. Processing of aqueous tape-casting of alumina with acrylic emulsion binders, J. Eur. Ceram. Soc., v. 18, p. 311–321, 1998.

EL-HALFIANE, Y.; SMITH, A.; ABOULIATIM, Y.; CHARTIER, T.; NIBOU, L.; BONNET, J.-P. Calcium aluminate cement tapes – Part I: Structural and microstructural characterizations. J. Eur. Ceram. Soc., v. 34, p. 1017-1023, 2014.

FU, C.; CHAN, S. H.; LIU, Q.; GE, X.; PASCIAK, Fabrication and evaluation of Ni-GDC composite anode prepared by aqueous-based tape casting method for low-temperature solid oxide fuel cell, Int. J. Hydrogen Energy, v. 35, p. 301-307, 2010.

GLEITER, H. Materials with ultrafine microestruturas: Retrospective and Perspectives. Nanostructured Materials, vol. 1, n. 5, p. 01-19, 1992.

GLEITER, H. Nanostructured materials: State of art and perspectives. Nanostructured Materials, vol. 6, p. 03-14, 1995.

GREIL, P.; LIFKA, T.; KAINDL, A. Biomorphic cellular silicon carbide ceramics from wood: I. Processing and microstructure, J. Eur. Ceram. Soc., v. 18, n° 14, p. 1961–1973, 1998.

HYATTY, E. P.; THIN, M. Flat Ceramics -¾ A Review, Am. Ceram. Soc. Bull., v. 65, n° 4, p. 637-638, 1986.

HOTZA, D. Artigo Revisão: Colagem de Folhas Cerâmicas, Cerâmica, v. 43, p. 157-164, 1997.

- HOTZA, D., GREIL, P., Review: aqueous *tape casting* of ceramic powders. materials science and engineering, V.A202, p.206-217, 1995.
- HOWATT, G. N., Method of producing high-dielectric high-insulation ceramic plates, U.S. Pat. n. 2.582.993, 1952.
- HOWATT, G. N.; BRECKENRIDGE; R. G., BROWNLOW, J. M., Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors. J. Am. Ceram. Soc., v. 30, n.8, 1947. p. 237 - 242.
- IRVINE, J. T. S., CONNOR, P., Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures - Past Present and Future Perspectives for SOFC Technologies, Springer, 2013.
- ISOBE, T.; HOTTA, Y.; WATARI, K. Preparation of Al₂O₃ sheets from nanosized particles by aqueous tape casting, J. Am. Ceram. Soc., v. 90, n° 11, p. 2720-3724, 2007.
- JANTUNEN, H.; HU, T.; UUSIMAKI, A.; LEPPAVUORI, S. Tape casting of ferroelectric, dielectric, piezoelectric and ferromagnetic materials, J. Eur. Ceram. Soc., v. 24, p. 1077-1081, 2004.
- JONES, J. T.; BERARD, M. F., Ceramics, Industrial processing and testing. Second edition. Iowa State University Press/Ames, 1993. 304p.
- KUMARI, K.G.V., SASIDHARAN, K., SAPNA, M., NATARAJAN, R. Dispersion and rheological studies of Y-PSZ tape casting slurry, Bulletin Materials Science, v. 28, n. 2, pp. 103-108, 2005.
- LEBEAU, J. M.; BOONYONGMANEERAT, Y., Comparison study of aqueous binder systems for slurry-based processing. Materials science and engineering, v.A458, p.17-24, 2007.
- LIU, J.; MADSEN, B. D.; JI, Z.; BARNETT, S. A. A fuel-flexible ceramic-based anode for solid oxide fuel cells. Electrochem. Solid-State Lett., v. 5, n°6, p. A122–A124, 2002.
- LUCAS, E. F., OLIVEIRA, C. M. F., e PORTER, R. S., Estudo da Degradação Térmica de Copolímeros Graftizados de Poli (metacrilato de metila) e Poli(óxido etileno-b-óxido de propileno). Polímeros: Ciência e Tecnologia -Abr/Jun, 1993.
- MEIER, L.P., URECH, L., GAUCKLER, L.J., Tape casting of nanocrystalline ceria gadolinia powder, Journal of the European Ceramic Society, v. 24, pp. 3753-3758, 2004.
- MÉLINON, P.; PÉRES, A., Magnetic anisotropy of a single cobalt nanocluster.

- JIAO, J.; SERAPHIN, S., Single-walled tubes and encapsuled nanoparticles: comparison of structural properties of carbon nanoclusters prepared by three different methods, *Journal Physics and Chemistry of Solids*, 61, p. 1055-1067, 2000.
- MIRANDA, P.E.V., BUSTAMANTE, L.A.C., CERVEIRA, M., BUSTAMANTE, J.C. *Pilhas a Combustível, Fontes Renováveis de Energia no Brasil*, Ed. Interciência, pp.425-483, 2003.
- MINH, N.Q. Solid oxide fuel cell technology – features and applications, *Solid State Ionics*, v.174, pp. 271-277, 2004.
- MISTLER, R. E. Tape Casting: The Basic Process for Meeting the Needs of the Electronics Industry, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 69, n° 6, p. 1022-1026, 1990.
- MISTLER, R.E.; SHANEFIELD, D. J.; RUNK, R. B. Tape Casting of Ceramics. In: G. Y. Onoda, L. L. Hench, (Ed.) *Ceramic Processing Before Firing*. New York, John Wiley, 1978.
- MOGENSEN, M.; SAMMES, N. M.; TOMPSETT, G. S. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics*, v. 129, p. 63–94, 2000.
- MORENO, R., The Role of Slip Additives in Tape Casting Technology: Part I - Solvents and Dispersants. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 71, n. 10, 1992. p. 1521-31.
- MORENO, V.; BERNARDINO, R. M.; HOTZA, D., Mechanical Behavior of Yttria-Stabilized Zirconia Aqueous Cast Tapes and Laminates, Hindawi Publishing Corporation, *Journal of Ceramics*, 2014.
- MUKHERJEE, A.; MAITI, A.; DAS SHARMA, R.; BASU, N.; MAITI, H. S.; Correlation between slurry rheology, green density and sintered density of tape cast yttria stabilized zirconia, *Ceramics International* 27 (2001) 731–739.
- MYUNG, J.-A.; KO, H. J.; IM, C. H.; MOON, J.; HYUN, S.-H. Development of solid oxide fuel cells (SOFCs) by tape-casting and single-step co-firing of monolithic laminates, *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 39, p. 2313-2319, 2014.
- PARDO, A. F. R., Processamento viscoplástico e conformação cerâmica por rolos a frio a partir de suspensões concentradas de alumina. 2005. 153p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)-Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- PONCHARAL, P.; WANG, Z. L.; UGARTE, D.; DE HEER, W. A., Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes. *Science*, v.

283, p. 1513-1516, 1999.

QIAO, Y.; LIU, Y.; LIU A.; WANG Y., Boron carbide green sheet processed by environmental friendly non-aqueous tape casting. *Ceramics International*, vol. 38, no. 3, pp. 2319–2324, 2012.

REED, J., *Principles of ceramic processing*. 2 ed. John Wiley & Sons, 1995. 658 p.

REQUENA, J.; MORENO, R.; MOYA, J. S. Alumina and alumina/zirconia multilayer composites obtained by slip casting, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 72, n° 8, p. 1511-1513, 1989.

ROOSEN A.; *Adv. Eng. Mater.* 2000, v. 2, p. 374.

SAKAR-DELIORMANLI, A. ÇELIK, E.; POLAT, M. Preparation of the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ films by aqueous tape casting, *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 29, n° 1, p. 115-123, 2009.

SHANTI, N. O.; BIERSCHEK, D. M.; BARNETT, S. A.; FABER, K. T. Direct lamination of solid oxide fuel cell anode support, anode, and electrolyte by sequential tape casting of thermoreversible gel slips, *J. Power Sources*, v. 212, p. 43-46, 2012.

SHEN, Z.; ZHUN, X.; LE, S.; SUN, W.; SUN, K. Co-sintering anode and Y_2O_3 stabilized ZrO_2 thin electrolyte film for solid oxide fuel cell fabricated by co-tape casting, *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 37, p. 10337-10345, 2012.

SILVA, C.A. Desenvolvimento de anodo para conversão eletroquímica de metano em hidrocarbonetos C2 para utilização em pilhas a combustível de óxido sólido. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Março de 2015.

SINGHAL, S.C., KENDALL, K. *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Oxford, UK:Elsevier Ltd., 2003.

SINGHAL, S. C. Advances in solid oxide fuel cell technology, *Solid State Ionics*, v. 135, p. 305–313, 2000.

SOUZA, J. Produção e caracterização de filmes de CDG depositados por spray pirólise sobre quartzo e NiO-CDG. Tese de Doutorado, UENF, Maio de 2012.

STEELE, B. C. H. Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C, *Solid State Ionics*, v. 129, p. 95–110, 2000.

STREITWIESER, D. A.; POPOVSKA, N.; GERHARD, H.; EMIG, G. Application of the chemical vapor infiltration and reaction (CVI-R) technique for the

- preparation of highly porous biomorphic SiC ceramics derived from paper. J. Eur. Ceram. Soc., v. 25, n° 6, p. 817-828, 2005.
- SUNDARARAMAN, D. Nanocrystalline state and solid state amorphization. Materials Science and Engineering, B 32, p. 307-313, 1995.
- TERPSTRA, P.; VRIES, D.; PEX. P. P. A. C., Ceramic processing. 1 ed. Chapman & Hall, 1995. 217p.
- TIAN, T.; JIANG, D.; ZHANG, J.; LIN, Q. Aqueous tape casting process for hydroxyapatite, J. Eur. Ceram. Soc., v. 27, p. 2671–2677, 2007.
- TIETZ, F., BUCHKREMER, H.-P., STÖVER, D. Components manufacturing for solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, v.152-153, p. 373-381, 2002.
- VILARDO, N.V., SILVA, C.A., MIRANDA, P.E.V. Electrolyte fabrication by tape casting to be used in solid oxide fuel cells, 67th ABM International Congress, 2012.
- VENÂNCIO, S.A. Desenvolvimento de anodo funcional para a utilização direta de etanol em pilha a combustível de óxido sólido. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Dezembro de 2011.
- WANG, C.; LUO, L.; WU, Y.; HOU, B.; SUN, L. A novel multilayer aqueous tape casting method for anode-supported planar solid oxide fuel cell, Mater. Lett., v. 65, p. 2251-2253, 2011.
- WILSON, M., Nanotechnology basic science and emerging technologies. Chapman & Hall, p. 56-58, 2002.
- YUAN, C.; LIU, Y.; ZHOU, Y.; ZHAN, Z.; WANG, S. Fabrication and characterization of a cathode-support solid oxide fuel cell by tape casting and lamination, Int. J. Hydrogen Energy, v. 38, p. 16584-16589, 2013.
- ZHANG, Y. GAO, J.; MENG, G.; LIU, X. Production of dense yttria-stabilized zirconia thin films by dip-coating for IT-SOFC application, J. Appl. Electrochem., v. 34, p. 637-641, 2004.